

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Recuperação de uma corrente de água da unidade da CUF-QI por processos avançados de separação

Tese de Mestrado

Desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Por

Brenda Côrtes



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: **Professor Adélio Mendes**

Orientador na empresa: **Engenheiro Jorge Prior**

Fevereiro 2009

I. Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus orientadores Doutor engenheiro Jorge Prior, Doutor engenheiro Paulo Araújo e ao professor Adélio Mendes pelo apoio e compreensão no decorrer deste trabalho o qual contribuiu bastante para sua realização.

Agradeço também a faculdade de engenharia da universidade do Porto e a empresa CUF – Químicos industriais pela oportunidade de desenvolver e realizar este trabalho, assim como pelos conhecimentos adquiridos sobre o trabalho em âmbito empresarial.

Gostaria de deixar o meu agradecimento ao Doutor engenheiro mecânico Simões Dias da empresa CUF-QI pelo apoio tanto na adaptação na empresa como na resolução de problemas relacionados com a instalação.

Em último lugar deixo meu agradecimento a todas as pessoas que ajudaram na parte laboratorial e análises tanto na CUF_QI como na FEUP e as pessoas da empresa que de certa forma contribuíram para minha adaptação e convívio.

II. Resumo

O presente projecto decorreu na empresa CUF-QI em Estarreja. Foi estudado um processo de nanofiltração para o tratamento da água de captação, designada por água bruta. Foi ainda estudada a remoção de silicatos por nanofiltração da solução de salmoura proveniente da unidade de electrólise, de forma a prolongar a sua utilização.

No tratamento da água bruta utilizou-se uma membrana polimérica da Osmonics que permitiu uma rejeição iónica elevada, 98 % dos sulfatos, 80 % do cálcio, 60 % de cloretos e 30 % de sílica e uma redução da condutividade de cerca de 70 %.

No caso da salmoura, pretendia-se o abaixamento da concentração dos silicatos de forma a permitir a sua reutilização. Os resultados obtidos indicam uma rejeição de 97 % de sulfatos e de 48 % de sílica a pH 9 e uma rejeição de sílica de 97 % a pH 10.

Palavras-chave: Nanofiltração, Água bruta, Salmoura e Sílica.

III. Abstract

This project took place in the company in CUF-QI Estarreja. Have been studied the nanofiltration process for the treatment of water capitation, called raw water. It also studied the removal of silicates by nanofiltration of a brine solution from the electrolysis unit in order to extend its use.

In the treatment of raw water was used a membrane of Polymeric Osmonics has led to a high ion rejection, 98% of sulphate, 80% calcium, 60% chloride and 30% silica and a reduction in conductivity in about 70%.

For the brine, was to lower the concentration of silicate to enable its reuse. The results indicate a rejection of 97% sulphate and 48% of silica at pH 9 and a rejection of silica of 97% at pH 10.

Keywords: Nanofiltration, Water capitation, Brine and Silica.

IV. Índice

I.	Agradecimentos	II
II.	Resumo	III
III.	Abstract	IV
IV.	Índice	V
V.	Índice de Figuras	VII
VI.	Índice de Tabelas	VIII
VII.	Notação e Glossário	IX
1.	Introdução	1
1.1.	Processos de Separação por Membranas	2
1.2.	Fluxo de permeado e Selectividade da Membrana.....	6
1.3.	Membranas de nanofiltração.....	8
1.4.	A Química da Sílica	13
1.4.1.	A natureza da solução:	14
1.4.2.	O equilíbrio da sílica em água e em salmoura	17
2.	Descrição experimental	21
2.1.	Esquema da instalação	21
2.2.	Características das membranas utilizadas	22
2.3.	Procedimento utilizado	23
3.	Resultados e Discussão	25
3.1.	Nanofiltração da Água Bruta	25
3.2.	Nanofiltração da Salmoura.....	30
4.	Conclusão	35
5.	Avaliação do trabalho realizado.....	36

5.1.	Objectivos Realizados	36
5.2.	Outros trabalhos realizados.....	36
5.3.	Limitações e trabalhos futuros	36
5.4.	Apreciação final	37
6.	Referência.....	38
7.	Apêndice 1 – Cálculos Auxiliares	40
7.1.	Ajuste do caudal do caudímetro para salmoura.....	40
7.2.	Gráficos do fluxo versus pressão para a salmoura	41
8.	Apêndice 2 – Relatório sobre os permutadores de calor.....	43

V. Índice de Figuras

Figura 1 – Representação da morfologia das membranas.	2
Figura 2 – Relação do tamanho dos poros da membrana.	4
Figura 3 – Selectividade no processo de membranas.	7
Figura 4 – Distribuição das espécies de sílica com concentração de $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ em água.	18
Figura 5 – Distribuição das espécies de sílica com concentração de $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ em água.	18
Figura 6 – Distribuição das espécies de sílica com concentração de $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ em salmoura.	19
Figura 7 – Distribuição das espécies de sílica com concentração de $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ em salmoura.	19
Figura 8 – Esquema da instalação.	21
Figura 9 – Funcionamento de um módulo de membrana, (http://www.gewater.com/products/consumables/index.jsp).	23
Figura 10 – Avaliação da rejeição de iões em função da pressão aplicada pH de 4 e caudal de $300 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ constantes.	28
Figura 11 – Avaliação da rejeição de iões para diferentes pH com pressão 10bar e caudal de $300 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ constantes.	29
Figura 12 – Avaliação da rejeição da membrana de nanofiltração para sulfatos e sílica a pH 9 e caudal $270 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ em salmoura.	32
Figura 13 – Avaliação da rejeição da membrana de nanofiltração para sulfatos e sílica a pH 10 e caudal $270 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ em salmoura.	33

VI. Índice de Tabelas

Tabela 1. Característica das membranas.....	22
Tabela 2. Condições operatórias e caudal de permeado para água bruta.	25
Tabela 3. Concentração de alimentação das experiências com água bruta.	26
Tabela 4. Concentração do permeado das experiências com água bruta.....	26
Tabela 5. Valores de Rejeição da membrana de nanofiltração para água bruta.....	27
Tabela 6. Permeabilidade da membrana em relação a água.	27
Tabela 7. Valores da permeância das espécies.	30
Tabela 8. Condições operatórias e caudal de permeado para a salmoura.....	31
Tabela 9. Valores de concentração de alimentação, concentração de permeado e Rejeição da membrana de nanofiltração para salmoura.	31
Tabela 10. Valores da pressão osmótica e do coeficiente de reflexão.	34
Tabela 11. Caudais de permeado e valores de permeância das espécies analisadas pela membrana de nanofiltração na salmoura.	34

VII. Notação e Glossário

J_p	Fluxo de permeado	$L / m^2 .h$
L_p	Permeabilidade da membrana	$L / m^2 .h.bar$
ΔP	Diferença de pressão	-
R	Rejeição	%
C_p	Concentração do permeado	g / l
C_a	Concentração de alimentação	g / l
C_m	Concentração na interface da membrana	g / l
π	Pressão osmótica	bar
C_j	Concentração do soluto em solução	g / l
W	Constante dos gases ideais	$m^3 \cdot Pa \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
T	Temperatura	K

1. Introdução

Os recursos hídricos são um bem valioso, sendo essenciais nas inúmeras actividades humanas. No entanto, o crescimento exagerado e a degradação da qualidade das águas vêm gerando, em várias regiões, problemas de escassez deste recurso.

A má gestão dos recursos hídricos e as mudanças ambientais fazem com que 1,1 mil milhões de habitantes do planeta não tenham acesso regular a água potável, e que 2,4 mil milhões não disponham de serviços sanitários básicos, apontou o relatório da ONU sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos do Mundo, publicado em março 2008. No último século, o consumo de água multiplicou-se por seis, enquanto a população triplicou.

Sendo inevitável a crescente valorização económica dos recursos hídricos, as indústrias que enxergam este ônus como uma ameaça à sua sobrevivência, vêm-se forçadas a internalizar uma revisão sistemática de seus produtos e processos, a fim de minimizar seus desperdícios e com isso, obter vantagens competitivas. Por óptimo desempenho ambiental do processo de produção de água tratada entende-se a máxima racionalização do recurso primário (água) e dos principais efluêntes associados ao seu processamento (energia e produto químico), o que implica a eliminação de desperdícios e a redução de resíduos na produção.

A CUF-QI está interessada em diminuir o consumo de água. Esta utilização de água pode ser reduzida por recurso a processos de reutilização de água, como por exemplo processos de membranas. No presente projecto foi utilizada a nanofiltração para o tratamento da água de entrada da unidade fabril, designada por água bruta, e na remoção de sílica da salmoura de forma a possibilitar a sua reutilizada no processo de electrólise do cloreto de sódio.

A solução estudada foi a utilização de processos avançados de separação como as membranas de nanofiltração para reaproveitamento da água e para retirar a sílica da salmoura.

1.1. Processos de Separação por Membranas

De forma geral, uma membrana é um filme que separa duas fases, actuando como uma barreira semipermeável e selectiva, restringindo total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas soluções. Para que ocorra o transporte destas espécies é necessária a existência de uma força directriz (Mulder, 2000).

A principal força directriz responsável pelo transporte de uma espécie em processos com membrana é o seu gradiente de potencial químico entre os dois lados da membrana (que se traduz em gradiente de concentração, pressão e/ou de temperatura). No caso particular de espécies iónicas a força directriz pode ser também um gradiente de potencial eléctrico (Habert et al., 2003).

As membranas que possuem as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura são denominadas isotrópicas e as com características diferentes são conhecidas por membranas anisotrópicas ou assimétricas. As assimétricas vêm sendo mais utilizadas e são compostas por uma camada superior muito fina (filme selectivo) suportada em uma estrutura porosa e mais grossa, responsável pela estabilidade mecânica do conjunto. O filme selectivo determina a resistência à filtração e a selectividade da membrana, sendo mais fechada. Para se otimizar a separação, o material utilizado na fabricação do filme selectivo pode ser diferente do material empregado no preparo do suporte. Na figura 1 pode observa-se as morfologias mais comuns de membranas sintéticas.

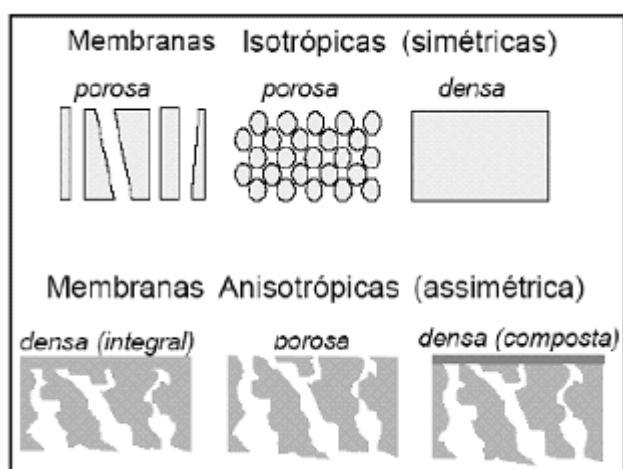


Figura 1 – Representação da morfologia das membranas.

Membranas inorgânicas apesar de apresentarem maiores resistências mecânicas, térmicas e química e vida útil mais longa, são mais caras restringindo sua aplicação a soluções agressivas (pH muito baixo ou muito alto) ou quando a solução problema se encontra com temperatura elevada. As membranas inorgânicas podem ser cerâmicas, de vidro, metal ou grafite.

As membranas podem ser densas ou porosas, sendo esta característica definida pela superfície da membrana em contacto com a solução. Quando a membrana é densa, ou seja, não possui poros na superfície em contacto com a solução a ser processada, o transporte das moléculas envolve uma etapa de dissolução, difusão através do material que constitui a membrana com posterior dessorção do componente. Já nos processos que envolvem membranas porosas, o transporte é fundamentalmente convectivo, ocorrendo através de seus poros.

Em função da composição da solução a ser filtrada, desenvolveram-se os processos com membranas de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Nestes processos, a força directriz é o gradiente de pressão e estes podem ser considerados como a extensão dos processos de filtração clássica. O que os diferencia é o tamanho do poro e a pressão necessária para operação. Na microfiltração, o sistema costuma ser operado sob diferença de pressão de operação de 0,2 a 4,0 bar. Os sistemas com membranas de UF são operados com pressão variando de 4,0 a 7,0 bar, os com membranas de NF com pressões de 7,0 a 25,0 bar, enquanto que, para osmose inversa, pressões da ordem de 25,0 a 80,0 bar são necessárias. Quanto ao tamanho dos poros, as membranas de MF apresentam poros de 0,1 a 2,0 μm , enquanto a membrana de OI pode ser considerada densa, ou seja, não apresentando poros discretos. Na figura 2 é apresentada a gama de tamanho de poros dessas membranas comparando-as com dimensões médias de espécies.

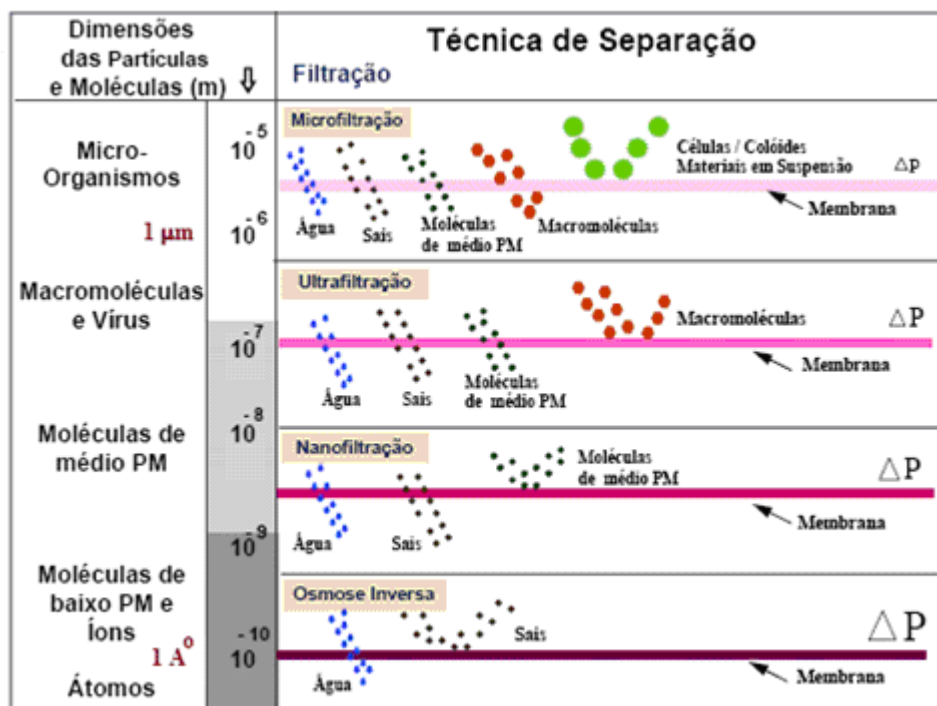


Figura 2 – Relação do tamanho dos poros da membrana.

As membranas podem ser produzidas na geometria plana ou cilíndrica. As membranas de geometria cilíndrica podem ser tubulares ou do tipo oca. As membranas tubulares possuem diâmetro maior que 3,0 mm e as membranas com diâmetro menor que 3,0 mm, são consideradas do tipo fibra oca (Schneider e Tsutiya, 2001).

Para serem utilizadas industrialmente, as membranas são acomodadas em módulos. Os módulos são estruturas com membranas capazes de suportar a pressão aplicada sobre o sistema. Estas estruturas devem apresentar canais para alimentação do módulo e para remoção do retido e do permeado. Algumas características importantes são:

- ✓ Impedir o contacto do permeado com a solução a ser tratada, evitando a contaminação do permeado;
- ✓ Favorecer a circulação da solução a ser tratada, evitando a acumulação dos compostos rejeitados sobre a superfície das membranas e a existência de volumes mortos;

- ✓ Apresentar elevada área superficial de membrana por unidade de volume de módulo e baixo consumo energético por unidade de volume de água produzida;
- ✓ Facilitar a promoção de turbulência no seu interior para melhorar o desempenho da membrana na filtração de suspensões.

As principais vantagens dos processos com membranas são:

- ✓ Alta selectividade: os processos de separação por membranas permitem a obtenção de permeado com características bastante específicas, a partir do uso de um só processo ou do acoplamento de processos;
- ✓ Em geral, os processos de separação por membranas são operados em temperatura ambiente, não sendo necessário alterar a temperatura da solução para promover a separação das fases;
- ✓ Simplicidade de escalonamento, facilitando a passagem da escala piloto para a comercial, pois é possível o uso de módulos de membrana em laboratório de mesma dimensão daqueles utilizados comercialmente;
- ✓ Baixo consumo de energia: com excepção do processo de pervaporação (neste processo, uma mistura líquida em contacto com uma das superfícies das membranas se difunde através da mesma, passando ao estado de vapor após permear pela membrana), os processos de separação de membrana promovem a separação sem que ocorra mudança de fase;
- ✓ Podem ser facilmente combinados com outros processos.

As principais desvantagens são:

- ✓ É uma tecnologia com custo elevado. Porém, os custos associados à aplicação desta tecnologia vêm sendo consideravelmente reduzidos, uma vez que as membranas estão sendo produzidas em maior escala, mais empresas estão entrando no mercado e, se bem operadas, as membranas vêm apresentando maior vida útil e fluxo permeado mais estável e elevado;
- ✓ Resistência natural a inovação tecnológica. Dado que é uma tecnologia ainda pouco testada em escala comercial, é necessária a operação por períodos mais longos visando avaliar melhor seu desempenho e determinar os valores dos parâmetros chaves, com a finalidade de garantir o melhor

comportamento da membrana ao longo do tempo e de obter dados suficientes para elaboração de modelos fiáveis;

- ✓ A necessidade de troca periódica dos módulos. Porém, com as pesquisas nas áreas de desenvolvimento de membranas, a frequência de substituição dos módulos vem diminuindo.

1.2. Fluxo de permeado e Selectividade da Membrana.

Existem dois principais parâmetros que determinam o desempenho de uma membrana: o fluxo de permeado através da membrana e sua selectividade.

O fluxo de permeado é definido como o volume que permeia através da membrana por unidade de área e de tempo, é característico das condições de operação, do solvente que passa através da membrana e das propriedades físicas e químicas da membrana.

Admitindo que a membrana seja inerte em relação ao solvente e que não deforme pela acção da pressão, para processos que utilizem o gradiente de pressão como força directriz, o fluxo de permeado (J_p) de um solvente puro é directamente proporcional a pressão trans membrana:

$$J_p = L_p \times \Delta P \quad (1)$$

Onde:

L_p - Permeabilidade da membrana para o solvente em questão ($L.m^2.h^{-1}$);

ΔP - Diferença de pressão trans membrana.

Não há dependência do valor do fluxo de um solvente puro em função do tempo numa pressão de operação constante. Porém, caso ocorra alguma alteração com a membrana, que pode ser atribuída a uma deformação mecânica, a interações físico-químicas com o solvente ou a presença de impurezas no solvente, o fluxo diminui com o tempo.

Em soluções com altas concentrações de soluto, a pressão osmótica, que é uma propriedade termodinâmica da solução e não depende das propriedades da membrana,

interfere significativamente no fluxo do permeado. A pressão osmótica pode ser estimada pelas equação da termodinâmica levando em consideração algumas simplificações, como assumir que a solução é diluída e que a lei de Raoult é válida, assim a pressão osmótica (π) se expressa por:

$$\pi = C_j \frac{WT}{M} \quad (2)$$

Onde: C_j é a concentração do soluto em solução, W é a constantes dos gases ideais, T é a temperatura e M é a massa molar do soluto.

Nestes casos o fluxo de permeado é dado por:

$$J_p = L_p \times [\Delta P - \sigma \Delta \pi] \quad (3)$$

Onde: σ é o coeficiente de reflexão, característico da membrana.

A selectividade de membranas porosas é geralmente medida pelo coeficiente de rejeição (R), ou seja, pela eficiência de retenção dos compostos presentes na solução de alimentação. Com base na figura pode-se calcular este coeficiente.

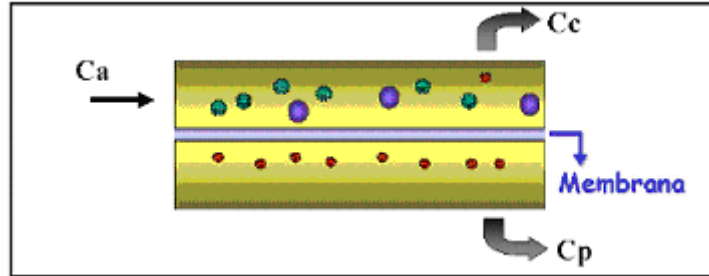


Figura 3 – Selectividade no processo de membranas.

Onde C_a é a concentração de alimentação, C_c a concentração no retido e C_p a concentração do composto no permeado.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_a} \right) \times 100 \quad (4)$$

Devido ao fenómeno da polarização de concentração, a concentração do composto na interface da membrana (C_m) é em geral mais alta que a concentração na alimentação, porém, para efeitos de cálculo do R , adopta-se $C_a = C_m$ (Mulder, 2000).

1.3. Membranas de nanofiltração

A nanofiltração representa um processo de separação com membranas que utiliza como força directriz a pressão sendo composta por membranas assimétricas que apresentam uma massa molar de corte entre 500 e 2000 Da e operam em pressões de moderadas a altas, ficando entre 5 e 25 bar.

Pode-se definir a nanofiltração como: uma tecnologia de separação por membranas, que apresenta propriedades intermediárias entre a ultrafiltração e a osmose inversa (Mohammad et al.2003); (Mulder, 2000); (Xu e Lebrun, 1999). Uma característica importante da nanofiltração é a rejeição diferenciada frente a iões. (Lee, 2000).

Como na osmose inversa o mecanismo de transferência de massa na nanofiltração é a difusão. Embora geralmente muito similar em termos químicos da membrana, a nanofiltração permite a difusão de certas soluções iónicas (tais como: sódio e cloretos), predominantemente iões monovalentes, bem como água. Espécies iónicas maiores, incluindo iões bivalentes e multivalentes, e moléculas mais complexas são amplamente retidas. Uma vez que os iões monovalentes são difundidos através da membrana de nanofiltração com água, a diferença da pressão osmótica entre as soluções de cada lado da membrana não é tão grande e isto resulta em uma pressão de operação menor na nanofiltração comparada com a Osmose inversa.

Tipicamente, separações de sais mono e bivalentes e de solutos orgânicos com massa molar superior a 1000 Da, necessitam de membranas com características de selectividade entre a ultrafiltração e a osmose inversa. Embora membranas com estas características existam desde a década de 60, o termo nanofiltração só passou a ser conhecido e utilizado a partir da segunda metade da década de 80 (Shaefer, 2005).

(Lonsdale, 1972) publicou um capítulo de revisão, em que observou as características de composição e morfologia das membranas que na actualidade seriam

definidas como membranas de nanofiltração. As membranas apresentavam morfologia diversificada e eram feitas a partir de celulose ou polieletrólitos complexos, (Bunday, 1986).

No início da década de 70, as membranas assimétricas de acetato de celulose eram as mais empregadas comercialmente na faixa de separação da nanofiltração. Este tipo de material apresentava características interessantes como: baixa tendência a incrustação para alguns mananciais de água, limpeza relativamente fácil e resistência a cloro. As principais limitações das membranas celulósicas eram a baixa estabilidade biológica e química que resultava em contínuas mudanças nas características de fluxo e rejeição, (Shaefer, 2005).

Tentando corrigir os problemas encontrados nas membranas celulósicas, novos materiais foram sendo buscados para confecção das mesmas, como por exemplo: poliamidas, polissulfona, polieletrólitos, entre outros. O objectivo era desenvolver membranas com características como:

- ✓ Maior estabilidade mecânica, biológica e química frente a solventes e oxidantes;
- ✓ Alta retenção de solutos orgânicos, baixa rejeição a sais inorgânicos e alto fluxo de água;
- ✓ Para tratamento e purificação de água: alta rejeição a sais bivalente e solutos orgânicos, passagem de sais monovalentes, alto fluxo associado a boa resistência e resistência a cloro.

Actualmente, as membranas de nanofiltração se mostram bastante eficientes e a técnica vêm ganhando mercado em vários campos de aplicação, como:

- ✓ Dessalinização da água do mar e salobra;
- ✓ Tratamento de efluentes;
- ✓ Produção de água ultra pura para indústria;
- ✓ Concentração de leite;
- ✓ Concentração de alimentos industriais a base de frutas e açúcares;
- ✓ Tratamento de polpa de branqueamento (efluente da indústria têxtil);

- ✓ Separação de fármacos em “meio de cultivo”;
- ✓ Recuperação de metais de águas residuais;
- ✓ Remoção de sulfatos da água do mar.

Na maioria dos casos a nanofiltração substitui processos de ultrafiltração ou ainda de osmose inversa, visando uma maior eficiência, embora, cada vez mais, os processos hídricos vem ganhando força e espaço.

As membranas de nanofiltração são consideradas porosas, com tamanhos médios de poros na ordem de nanómetros, (Garba et al. 1999). Vários mecanismos podem estar envolvidos nos processos de separação que utilizam este tipo de membranas.

Estudos indicam que a separação ocorre, principalmente: por efeito da exclusão por tamanhos, interacções electrostáticas entre a membrana e espécies carregadas, diferenças de difusividade e solubilidade, diferenças de energia superficial e exclusão dieléctrica (Kosutic et. al., 2004); (Labbez et. al, 2003).

Os principais factores que diferem a nanofiltração dos demais processos de separação por membranas são:

- ✓ A alta rejeição a iões negativos (aniões) multivalentes, como SO_4^{-2} e PO_4^{-3} ;
- ✓ A rejeição *NaCl* varia entre 0-70% em sistemas de misturas complexas;
- ✓ A rejeição a partículas sem carga, materiais dissolvidos e a maioria dos iões positivos está, na maioria dos casos, relacionada com o tamanho e a forma da espécie em questão.

O fluxo permeado, relativamente alto, combinado com a rejeição selectiva a iões multivalentes, torna a nanofiltração atractiva para processos de separação de iões inorgânicos como é o caso dos processos de dessalinização da água do mar, abrandamento de água e tratamento de efluentes aquosos industriais.

A utilização do processo de separação por nanofiltração vem sendo extensamente estudada na área de tratamento de água e efluentes, desde a década de 60, com significativas evoluções na década de 80.

Estudos indicam que na nanofiltração a rejeição de solutos com massa molares semelhantes pode ser muito diferente, pois a exclusão não se dá apenas em função do tamanho de partículas, (Yaroshchuk, 2002).

Geralmente, iões multivalentes são mais facilmente rejeitados que iões monovalentes e ainda, iões geralmente são rejeitados de maneira mais efectiva que moléculas pequenas (com baixa massa molar) que não apresentam carga. (Yaroshchuk, 2002).

Os sistemas de nanofiltração, de modo geral, requerem pressões de operação (da ordem de 5-25bar) muito menores que aquelas solicitadas na osmose inversa. Por esta razão, processos onde se utiliza a nanofiltração podem ser considerados economicamente favorecidos, se comparados à osmose inversa.

Todavia, também na nanofiltração, uma séria limitação operacional é o fenómeno da colmatção. A colmatção leva a um acúmulo de material na superfície e/ou interior dos poros da membrana. A formação destes depósitos pode causar: diminuição na quantidade de fluxo permeado, alterações na qualidade das correntes de efluentes da operação e principalmente, diminuição do tempo de vida da membrana.

Acredita-se que a habilidade das membranas de nanofiltração na desmineralização parcial ou selectiva de soluções salinas se baseia não somente na separação por tamanho, mas também na presença de funções químicas em sua estrutura capazes de apresentar cargas positivas ou negativas.

Em função da carga presente e da estrutura porosa do meio, as membranas de nanofiltração comerciais são capazes de promover separações muito específicas com grande eficiência, (Anne et. al, 2001); (Pontalier et al., 1997), interessado em entender melhor os fenómenos envolvidos na rejeição desse tipo de membranas, baseou seus estudos nas hipóteses de que a separação de iões por membranas de nanofiltração se deve a uma série de factores combinados como: efeitos conformacionais, hidrodinâmicas, interacções interfaciais e tamanho dos iões.

Em seu livro sobre nanofiltração, (Shaefer, 2005) fala que tamanho e carga (e, em alguns casos, a hidrofobicidade) dos solutos influenciam directamente as características de rejeição das membranas de nanofiltração.

O pesquisador afirma que embora a membrana seja o principal elemento de estudo, quando se deseja pesquisar as peculiaridades de uma determinada separação, é preciso analisar os diversos parâmetros relacionados a operação e caracterizar a membrana com base nesses parâmetros.

A medida da retenção do soluto com ou sem carga e medidas de permeabilidade (água e outros solventes) são sem dúvida dois importantes parâmetros de performance das membranas. É de fundamental importância conhecer as características de permeabilidade e rejeição de uma membrana antes de se pensar em utilizá-la para uma determinada separação.

Os parâmetros relativos a performance dão ideia das propriedades da membrana frente a solutos carregados ou sem carga. No caso de solutos carregados, o efeito da carga é preponderante embora, em casos específicos, a separação por tamanho pode ter importância. Algumas aplicações típicas da nanofiltração são:

- ✓ Dessalinização de alimentos, lácteos e produto ou co-produtos da indústria de bebidas;
- ✓ Dessalinização parcial do soro, permeado de UF como exigido;
- ✓ Dessalinização de corantes e abrillantadores ópticos;
- ✓ Purificação dos químicos usados em clean-in-place (CIP);
- ✓ Redução ou alteração de cor em produtos alimentícios;
- ✓ Concentração de alimentos, lácteos e produtos ou co-produtos da indústria de bebidas;
- ✓ Concentração de co-produtos de fermentação.

Segundo (Manttari et. al., 2002) em membranas de nanofiltração a separação de soluções se deve exclusivamente ao tamanho das partículas. A transferência de iões menores (monovalentes) é em sua maioria convectiva uma vez que estes podem penetrar nos poros das membranas. Todavia, embora possa se negligenciar, não se pode ignorar que o transporte no interior dos poros pode ser afectado por forças electrostáticas e de atrito.

O efeito de Donnan é quem determina a eficiência de separação de moléculas carregadas, segundo (Pontalier , 1997) o transporte de iões maiores (multivalentes), com maiores densidades de cargas que os iões monovalentes, é em sua maioria difusivo.

1.4. A Química da Sílica

O estudo da sílica em água apareceu na metade do século passado. O termo sílica é utilizado como abreviatura de dióxido de silicato (SiO_2) e existe na forma: cristalino anidro SiO_2 , Cristalino hidratado $\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, sílica cristalina amorfa com micro poros, sílica amorfa densa e hidratada ou Anidro e hidrox sílica amorfa coloidal, tal como: gels, soluções e pó fino.

A sílica é de longe o maior componente da crosta terrestre e ainda falta aprender muito sobre sua química principalmente sobre sua solubilidade em água.

A água e a sílica amorfa são muito similares, as duas consistem principalmente em átomos de oxigénio com uma pequena quantidade de átomos de hidrogénio ou silício nos interstícios, segundo Weyl e Marboe (1967) “algumas propriedades da água e da sílica são tão similares que a transição entre o ácido de silício hidratado e a matriz aquosa é gradualmente só uma”. Washburn, Iler(1979) reparou que a água e a sílica amorfa possuem a mesma temperatura de volume mínimo. Iler , (1979).

Esta similaridade leva a sugestão de que existe uma relação entre a densidade da água e a solubilidade das várias formas de sílica.

Não é certo dizer que a sílica é muito solúvel em outro líquido sem ser água. A sua dissolução envolve uma reacção de hidrólise com água em excesso, não muito simples apresentada abaixo:



Esta natureza complicada da sílica em água foi apresentado por (J.A. Kitchener, Iler , 1979) que não conseguia explicar a sua característica de hidratação e solubilidade claramente. Por exemplo, não se sabe porque a sílica sólida é estável a pH 2 e aumenta sensivelmente para valores altos de pH contrariando a lei do potencial eléctrico, outro mistério é a cristalização do quartzo de sílica que começa revestido por uma camada de sílica amorfa com sílica solúvel nesta fase sempre na solução não saturada.

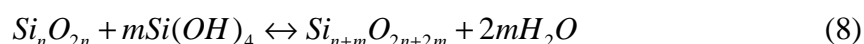
A sílica é constantemente dissolvida e precipitada em grande parte da superfície da terra, os ciclos de sedimentação são descritos por Sever. Sílica solúvel surge dos minerais e em alguns casos resultam em resíduos dissolvidos de sílica amorfa raramente podem vir das areias ou quartzos. A água dos rios tem 5 a 35 ppm SiO_2 e a água do mar tem 5 a 15ppm SiO_2 .

Algumas águas dos oceanos possuem 2 a 10 ppm SiO_2 isso ocorre devido ao equilíbrio de solubilidade do alumínio silicato coloidal em suspensão. Este equilíbrio existe devido ao facto da água pura dissolver a sílica amorfa formando uma concentração de ácido monosílico de 100 e 110 ppm, porém quando esta dissolução ocorre na presença de um metal (catião) tal como ferro e alumínio formam-se silicatos muito menos solúveis que os ácidos monosílico. (Iler, 1967) mostrou que o alumínio reduz a solubilidade da sílica amorfa de 110ppm para 10 ppm.

(Willey, Iler, 1979) estudou a interacção natural do alumínio e a solubilidade na sílica em uma solução de 0,6N de NaCl. A adição do ião de alumínio retardou a polimerização do Si(OH)_4 , provavelmente ocorreu a formação de um complexo coloidal que reagiu com o monómero. Isso pode ser provado quando se coloca um forte reagente na solução como o ácido molibdato, a baixa concentração da sílica solúvel causa a precipitação da alumina. Este método é utilizado para determinar se existe sílica na solução de água, mas esta sílica pode não estar necessariamente como Si(OH)_4 pode estar também polimerizada.

1.4.1. A natureza da solução:

O equilíbrio do sistema de água e sílica pode ser referido pelas seguintes reacções:

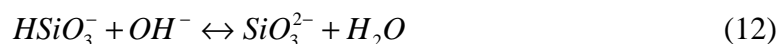
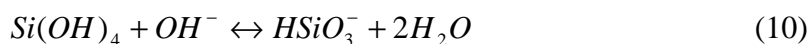


A última equação é a de polimerização para altas temperaturas e pH alcalino e onde m é o número de monómero de silício adicional de polímero e n é o número de átomos de silício na molécula de ácido.

Pode-se observar a formação no equilíbrio de um ácido fraco na forma de ião $HSiO_3^-$, assim a sílica em equilíbrio com este ião pode ser removida da água por resina de troca iónica operando no ciclo de hidrox, como ocorre no ciclo da água desmineralizada.

Porém como apresentado nas reacções acima a sílica pode existir na água sobre a forma coloidal e a de polímero e destas formas não é removida pela coluna de troca iónica.

O equilíbrio fundamental envolvido é:



A solubilidade da sílica é monomérica, contendo um átomo de silício e formando geralmente $Si(OH)_4$ que é chamado de ácido monosílico ou orthosílico. O estado da hidratação não é conhecido, porém através do método da pressão alta apresentado por (Willey, Iler, 1979) é indicado que uma molécula é atraída pelo grupo OH^- , provavelmente por ligação de hidrogénio, assim pode-se apresentar a forma desta molécula hidratada como $Si(OH : OH_2)_4$.

A estrutura do ácido monosílico é assumida como se o átomo de silício envolvesse os 4 átomos de oxigénio, como na sílica *in vitro* e no quartzo, embora existam minerais onde o silício envolve 6 átomos de oxigénio, geralmente estes só circundam 4 átomos de oxigénio. Se o monómero tiver a estrutura $H_2Si(OH)_6$ seria de esperar que fosse um ácido forte, porém se trata de um ácido muito fraco e neutro em solução não sendo transportado por corrente eléctrica. Ele não está presente em água salgada e nem pode ser extraído por solventes orgânicos.

A questão que se coloca quanto ao facto do termo “sílica solúvel” diz respeito aos baixos polímeros que são chamados oligómeros. Algumas terminologias devem ser referidas:

- ✓ Sílica solúvel ou ácido monosílico: $Si(OH)_4$;
- ✓ Oligómeros – Polímeros com peso molecular acima de 100,000;
- ✓ Sílica coloidal -espécies altamente polimerizadas com partículas maiores de 50 Å.

A delimitação do peso molecular e do tamanho do diâmetro das partículas são baseados na observação de que estes polímeros não são espécies estáveis, existindo sempre em estado gelatinoso ou em crescimento de partículas. Entretanto eles possuem algumas características importantes para a discussão de solubilidade, tais como:

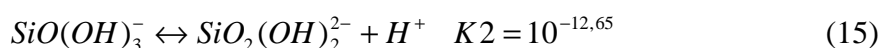
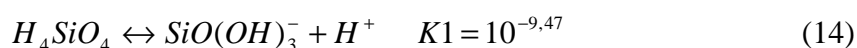
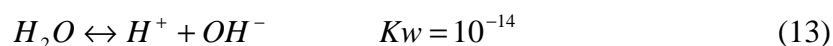
- ✓ Rápida velocidade de reacção com o ácido molibdato formando ácido silico-molibdato que tem coloração amarela;
- ✓ É geralmente inerte em soluções neutras se a concentração estiver abaixo do ponto de saturação, deste modo esta presente em concentrações de ppm;
- ✓ Se combinado com iões metálicos irá aumentar de tamanho com o aumento do pH, reduzindo assim a concentração de ácido monosílico livre;
- ✓ Com pH 9 é ionizado a $(OH)_3SiO^-$ e com o aumento do pH ioniza para $(OH)_2SiO_2^{2-}$.

Apesar da solução de sílica ser neutra, se a passarmos por uma resina de troca de cationes fortemente básica, a sílica solúvel em contacto com a resina é ionizada e os iões de silicato ficam retidos. Segundo Goto, Okura e Kayama, (Iler, 1979) o estudo da electrólise mostra que o colóide e não a sílica $Si(OH)_4$ é carregado. Para a remoção de sílica da água existem vários métodos como: Mecanismos de precipitação, Nucleação, Adsorção e precipitação por óxidos, Colunas de Troca iónica e Membranas.

1.4.2. O equilíbrio da sílica em água e em salmoura

Para compreensão melhor do fenómeno da formação de iões e dissociação da sílica em água e salmoura utilizou-se as constantes de equilíbrio medidas por Roller e Ervin, (Iler , 1979) e utiliza-se a constante de equilíbrio da água a 25°C.

Para a água as reacções químicas são:



As equações de equilíbrio ficam:

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (16)$$

$$K_1 = \frac{[H^+][SiO(OH)_3^-]}{[H_4SiO_4]} \quad (17)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][SiO_2(OH)_2^{2-}]}{[SiO(OH)_3^-]} \quad (18)$$

Como já explicado acima a solução de sílica é neutra, logo fazendo um balanço de carga fica:

$$[H^+] = [OH^-] + [SiO(OH)_3^-] + 2[SiO_2(OH)_2^{2-}] \quad (19)$$

Faz-se um balanço a sílica, tem-se:

$$[SiO_2] = [H_4SiO_4] + [SiO(OH)_3^-] + [SiO_2(OH)_2^{2-}] \quad (20)$$

Como as experiencias tem concentrações de sílica entre $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ e $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ fez-se com estes valores de concentração de sílica a variação de pH para as espécies em solução e obteve-se para a água os gráficos abaixo:

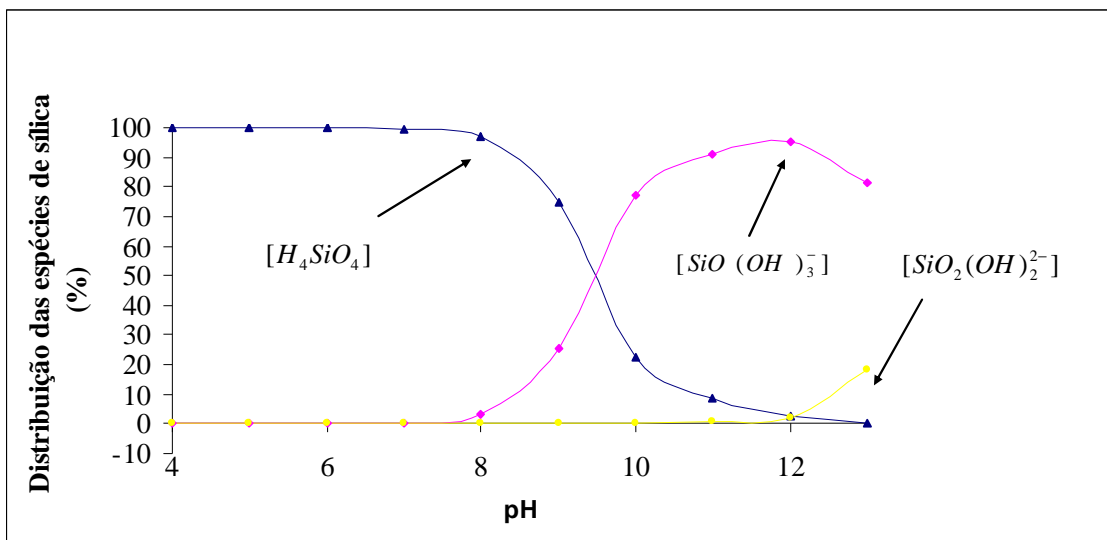


Figura 4 – Distribuição das espécies de sílica com concentração de $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ em água.

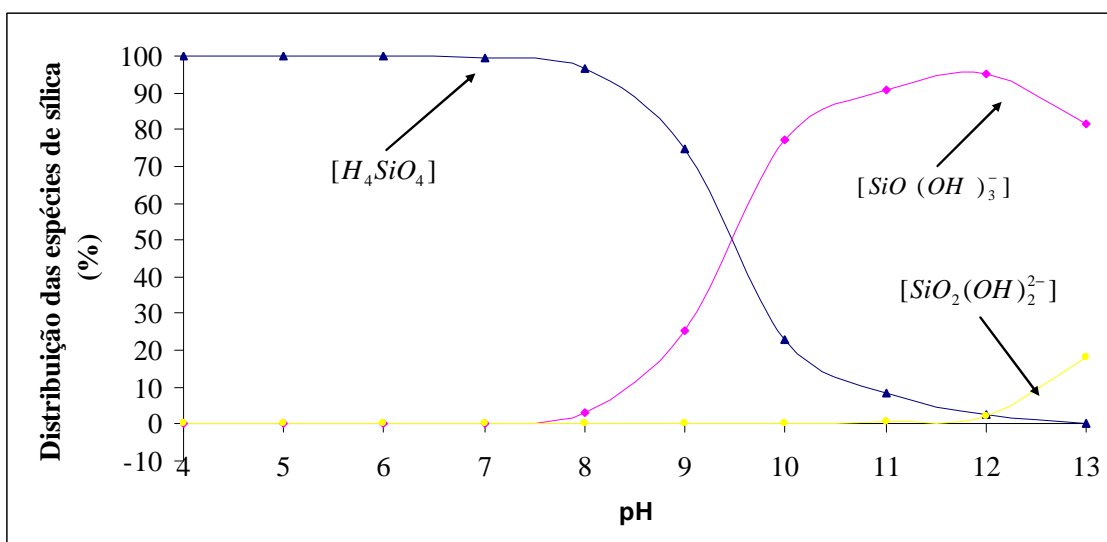


Figura 5 – Distribuição das espécies de sílica com concentração de $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ em água.

Para a salmoura tem-se acrescentar as concentrações de NaCl em solução que faz deslocar o equilíbrio interferindo na distribuição das espécies de sílica em equilíbrio na salmoura. Como as experiências foram feitas com uma concentração de NaCl de $210 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ o equilíbrio foi calculado a partir desta concentração. Os gráficos são apresentados abaixo:

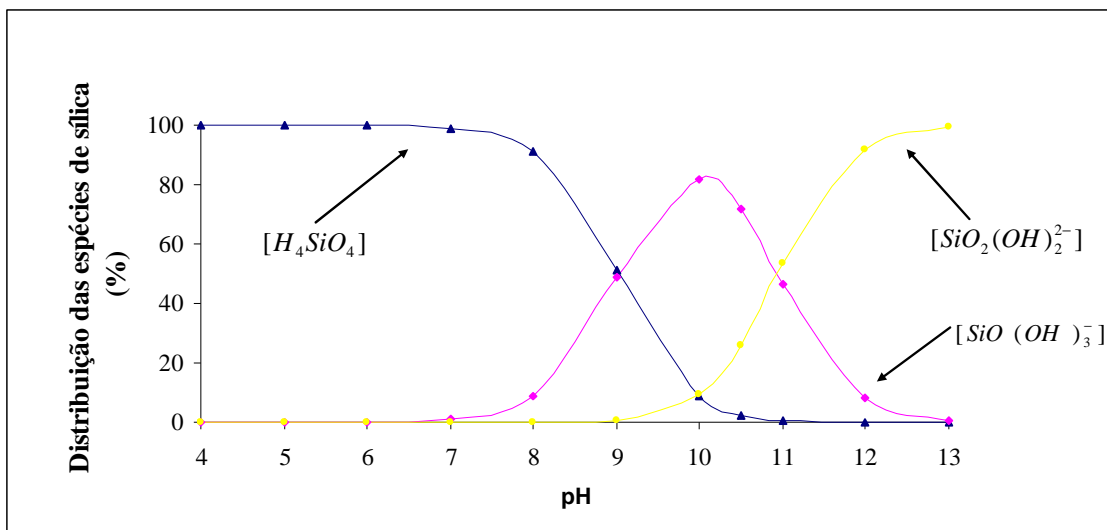


Figura 6 – Distribuição das espécies de sílica com concentração de $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ em salmoura.

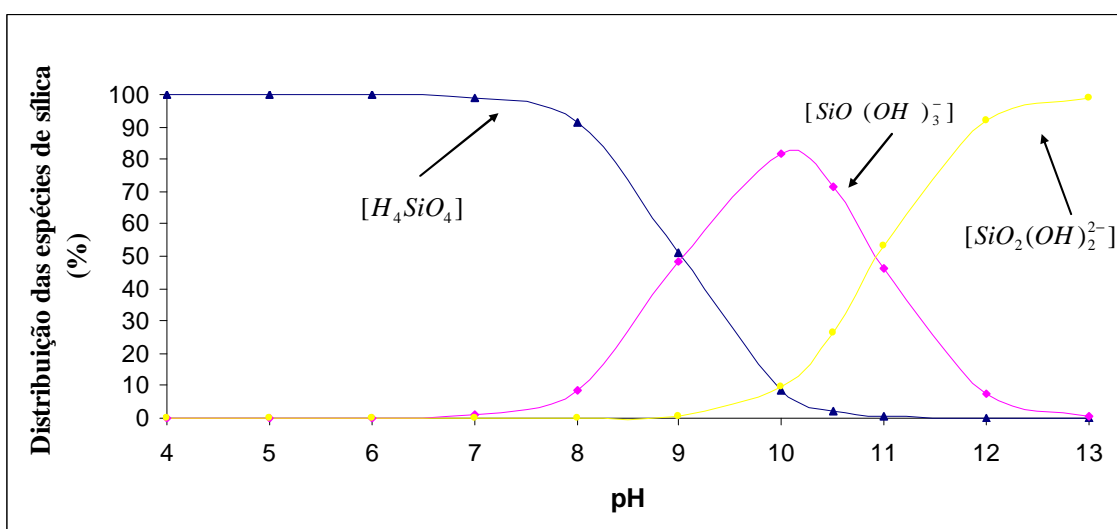


Figura 7 – Distribuição das espécies de sílica com concentração de $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ em salmoura.

Entre o equilíbrio das espécies, os valores para as concentrações de sílica de 6 e $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ são iguais só há diferença quando fazemos os valores para cada espécie em $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, o que não está representado aqui.

No equilíbrio em água observa-se que em pH ácido só há espécies H_4SiO_4 com o aumento do pH a concentração desta espécie diminui e aumenta a concentração da espécie $SiO(OH)_3^-$ e quanto mais básico acima de 12 começa a surgir a espécie $SiO_2(OH)_2^{2-}$.

No equilíbrio da salmoura vê-se um leve deslocamento da curva das espécies a partir de pH 9 começa a aparecer a espécie de $SiO_2(OH)_2^{2-}$ e vai aumentando com o aumento do pH já a concentração de $SiO(OH)_3^-$ vai diminuindo a partir pH 11.

2. Descrição experimental

2.1. Esquema da instalação

A instalação precisava ser eficiente para testar as membrana tanto para purificação da água bruta como para separar a sílica da salmoura, para tal foram tomados certos cuidados na escolha de tubos, caudalímetro, da bomba, do módulo de membrana, do reservatório, do permutador de calor e do manómetro. A figura abaixo representa a instalação utilizada.

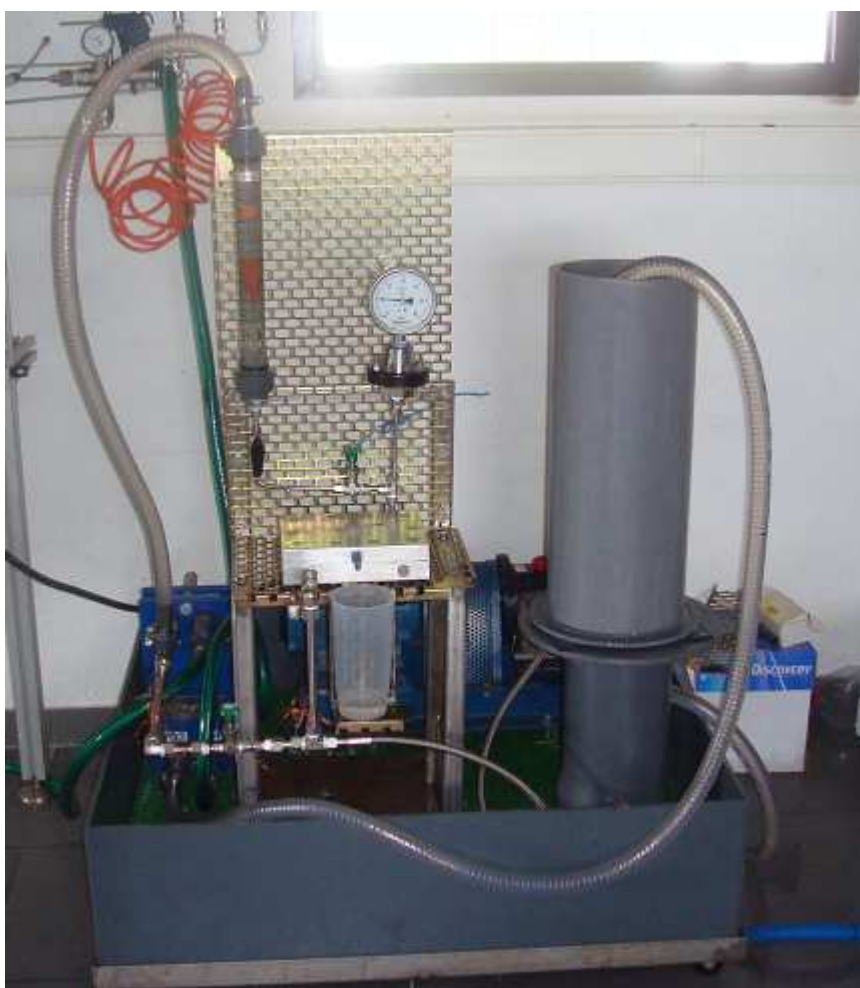


Figura 8 – Esquema da instalação.

Como visto acima na figura 9 a instalação possui uma bomba centrífuga para pressurizar o canal da alimentação, um permutador de placas para arrefecer o fluido uma vez que a bomba produz energia aumentando a temperatura do fluido, um

caudalímetro regulado para água para controlar o caudal de alimentação, um manómetro regulado de fabrica com glicerina para ser resistente a salmoura e regular a pressão aplicada a membrana, possui duas válvulas para regular o caudal e a pressão mantendo nas condições escolhidas para realizar a experiência, um reservatório, um termómetro para medir a temperatura do fluido no reservatório, um copo de recolha do permeado, um cronometro para medir o tempo de recolha e uma balança com precisão de duas casas decimais para pesar o permeado recolhido.

O funcionamento da instalação é bem simples, primeiro coloca-se cerca de 10 litros da solução mãe no reservatório seguidamente abre-se a torneira do reservatório e deixa a solução mãe encher o tubo que liga a bomba, regula-se a válvula de baixo para posição totalmente aberta para controlo da pressão. Liga-se a bomba e abre-se a válvula que regula o caudal regulando as duas válvulas para a posição de pressão e caudal desejada. O permeado é recolhido calculando-se o seu caudal.

2.2. Características das membranas utilizadas

As membranas utilizadas são de folha plana simples com tamanho 190 x 140 mm e foram montadas num módulo CF da OSMONIC SEPA com 155 cm² de área efectiva da membrana. A tabela abaixo especifica as características das membranas utilizadas.

Tabela 1. Característica das membranas.

Membrana	Fabricação	Material	Max pressão	Gama de pH	Utilização
TF HL	Osmonics	Polissulfona	25	3-9	Água Bruta
TF DK	Osmonics	Polissulfona	25	2-11	Salmoura

A escolha da membrana foi baseada na sua característica de rejeição, no qual as duas possuem altos valores de rejeição de sulfatos cerca de 98% e rejeição a cloretos em cerca de 70%. Para a separação da água bruta foi escolhida uma membrana com faixa de pH mais baixa, já para separar a sílica da salmoura utiliza-se uma membrana resistente a altos valores de pH para melhor eficiência da separação.

O esquema abaixo apresenta como funciona o módulo, utilizado na experiência que funciona com fluxo tangencial.

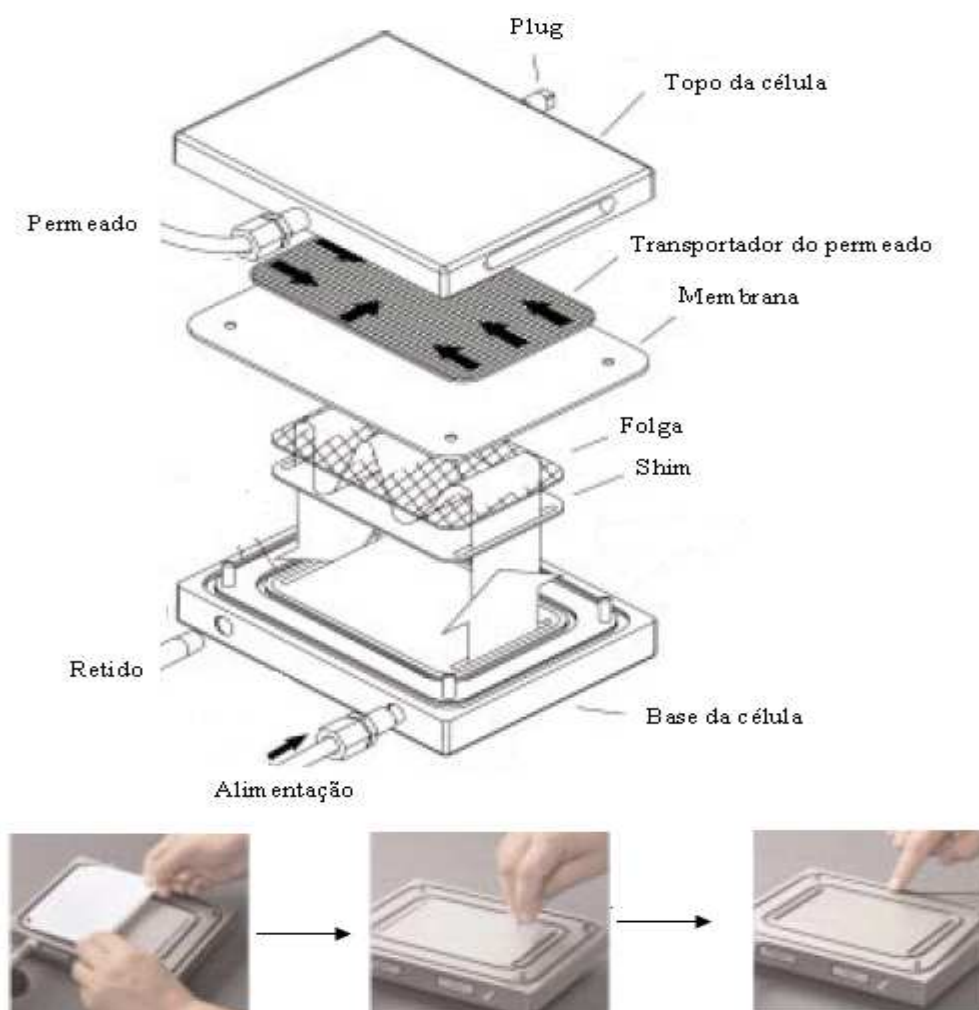


Figura 9 – Funcionamento de um módulo de membrana,
[\(<http://www.gewater.com/products/consumables/index.jsp>\)](http://www.gewater.com/products/consumables/index.jsp).

2.3. Procedimento utilizado

Como observado no esquema da instalação percebe-se que esta funciona em contínuo, inicialmente a ideia era manter a mesma temperatura em todas as operações para ter um fluxo constante, o que não foi possível uma vez que não havia água de arrefecimento no laboratório para funcionamento do permutador, assim controlou-se a temperatura a cada recolha. Posteriormente já na separação da sílica da salmoura isto foi possível mantendo-se a temperatura constante. O procedimento utilizado foi:

- ✓ Recolha da solução mãe e medição da temperatura;
- ✓ Colocar a unidade nas condições pretendidas de caudal e pressão;
- ✓ Medir o caudal de permeado até este se estabilizar, sempre recolocando o permeado no reservatório novamente;
- ✓ Recomeçar o procedimento mudando as condições de caudal e pressão.

Os devidos cuidados foram necessários quando se utilizou a salmoura, como a lavagem da instalação posteriormente a cada utilização e principalmente cuidados referentes a vedação do módulo de membrana.

3. Resultados e Discussão

3.1. Nanofiltração da Água Bruta

Este trabalho visou analisar a viabilidade da utilização das membranas de nano filtração para eliminação de algumas impurezas da água bruta. Foram estudados o comportamento de iões cloretos e sulfatos, do catião de cálcio e da sílica. A condutividade foi também avaliada, ela é nada mais do que a capacidade da água de conduzir corrente eléctrica e os factores que a influenciam são: O tipo e as concentrações de iões presentes, a força iónica da água e a temperatura.

Tendo em vista as características de permeabilidade e selectividade a iões com diferentes cargas, foi utilizada uma membrana com exclusão nominal de 200 Dalton.

A água bruta utilizada foi previamente filtrada para retirar alguma matéria orgânica que poderia danificar a membrana.

Foram feitas sete experiências, as condições operatórias e o caudal de permeado seguem na tabela 2.

Tabela 2. Condições operatórias e caudal de permeado para água bruta.

Experiência	Pressão <i>bar</i>	pH	Temperatura °C	Caudal <i>l · min⁻¹</i>	Caudal Permeado <i>g · min⁻¹</i>
1	10	4	24,78	300	21,74
2	10	4	29,12	200	24,68
3	10	4	30,91	400	20,88
4	6	4	22,55	300	10,78
5	15	4	29,40	300	28,3
6	10	4	25,70	300	17,44
7	10	8	28,50	300	22,23

Em seguida na tabela 3 apresenta-se os valores das concentrações iniciais na água bruta dos componentes que serão analisados, todos estes valores foram retirados da solução mãe antes de cada experiência.

Tabela 3. Concentração de alimentação das experiências com água bruta.

Experiência	Condutividade $\mu S \cdot cm^{-1}$	Cloretos $g \cdot l^{-1}$	Sulfatos $g \cdot l^{-1}$	Sílica $g \cdot l^{-1}$	Cálcio $g \cdot l^{-1}$
1	222	$4,2 \times 10^{-2}$	$7,4 \times 10^{-3}$	$8,1 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-3}$
2	241	$4,7 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$8,5 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
3	255	$5,9 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$9,1 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$
4	269	$5,9 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$9,1 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
5	289	$6,6 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$	$9,9 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$
6	334	$7,4 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$9,8 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$
7	535	$1,4 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$

Após a realização da passagem da água bruta pela membrana de nanofiltração especificada acima, obteve-se os resultados das concentrações de permeado que são apresentados na tabela 4.

As medições das concentrações de permeado para sulfatos e cloretos são feitas por dois métodos: cromatografia iônica e titulação. Os melhores resultados são os aqui apresentados que foi pelo método da cromatografia iônica. As concentrações de sílica e de cálcio foram obtidas através da espectrometria de absorção molecular e os valores de condutividade e pH foram obtidos por um potenciômetro.

Tabela 4. Concentração do permeado das experiências com água bruta.

Experiência	Condutividade $\mu S \cdot cm^{-1}$	Cloretos $g \cdot l^{-1}$	Sulfatos $g \cdot l^{-1}$	Sílica $g \cdot l^{-1}$	Cálcio $g \cdot l^{-1}$
1	75,70	$1,7 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
2	75,05	$2,2 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
3	86,60	$2,9 \times 10^{-2}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$
4	101,60	$2,2 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$
5	79,40	$2,8 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$
6	112,10	$2,1 \times 10^{-2}$	$8,9 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$
7	425,00	$8,4 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$

Com os valores das concentrações de alimentação e permeado e fazendo uso da equação (4), calculou-se os valores de rejeição da membrana, apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Valores de Rejeição da membrana de nanofiltração para água bruta.

Experiência	Condutividade	Cloretos	Sulfatos	Sílica	Cálcio
	%	%	%	%	%
1	66,4	40,4	93,4	38,3	89,7
2	68,8	34,5	94,9	32,9	88,2
3	66,0	46,0	96,9	32,4	87,4
4	62,2	38,3	94,0	36,9	83,1
5	72,5	35,0	93,9	36,9	89,2
6	65,9	28,4	95,6	30,9	87,1
7	41,1	60,0	99,5	35,3	82,1

Uma das coisas mais importantes para se entender melhor as características da membrana utilizada nas experiências está em saber a sua permeabilidade em relação a água, estes valores foram calculados pela equação (1) e são apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Permeabilidade da membrana em relação a água.

Experiência	Fluxo Permeado $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	Permeabilidade $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar$
1	115,32	11,5
2	130,92	13,1
3	110,76	11,1
4	57,18	9,5
5	150,12	10,0
6	92,51	9,3
7	117,92	11,8

Verificou-se pelos resultados que os sulfato e o cálcio são retidos pela membrana de forma mais eficiente que o cloro e a sílica. Observou-se que a medida que a pressão aumenta a taxa de rejeição também aumenta, isso se deve ao tamanho do ião e ao aumento da taxa de permeação do solvente.

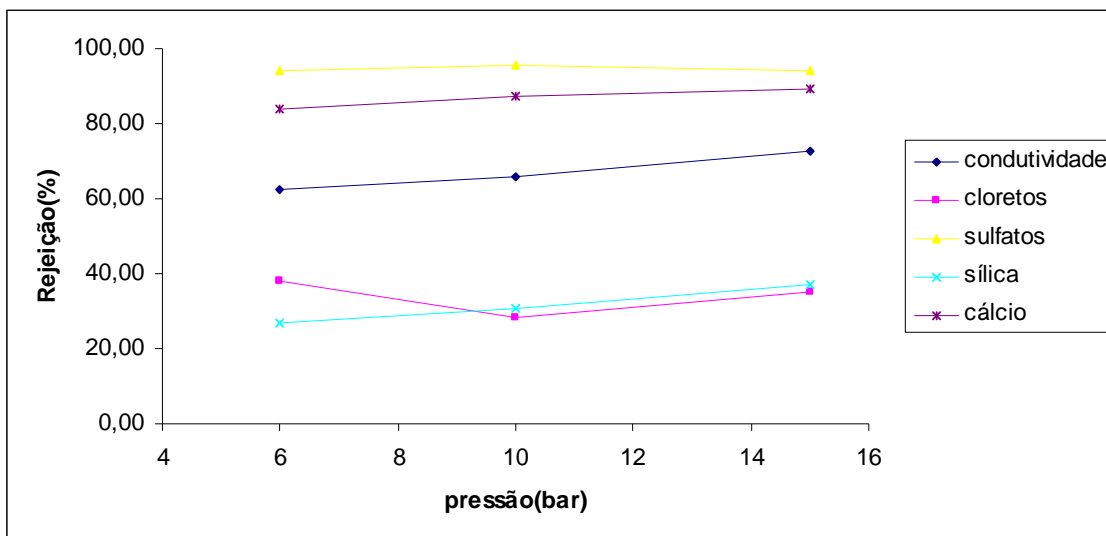


Figura 10 – Avaliação da rejeição de íons em função da pressão aplicada pH de 4 e caudal de $300 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ constantes.

Como referido anteriormente não houve a possibilidade de trabalhar a uma temperatura fixa sendo esta variável ao decorrer do processo o que prejudicou um pouco a análise dos resultados, já que à medida que a temperatura aumenta o fluxo de permeado aumenta e os fenómenos electrocinéticos são mais efectivo que o arraste, diminuindo a remoção. Estudos mostram que a rejeição diminui até uma temperatura crítica a partir desta se observa uma diminuição do fluxo e um aumento na remoção. (Pontalier et al., 1997).

Observa-se que a rejeição dos sulfatos atingiu seu máximo uma vez que esta se mantém praticamente constante. Quando aos cloretos vê-se uma diminuição da retenção com o aumento da pressão para 10 bar o que é atribuído ao tamanho do ião, depois ocorre um leve aumento na pressão de 15 bar devido o aumento do fluxo.

Outro parâmetro testado foi a variação de pH, a membrana utilizada que está descrita acima é carregada negativamente tendo em pH neutro uma maior remoção de íons sulfatos. A figura abaixo mostra os resultados para pH 4 e pH 8 obtidos:

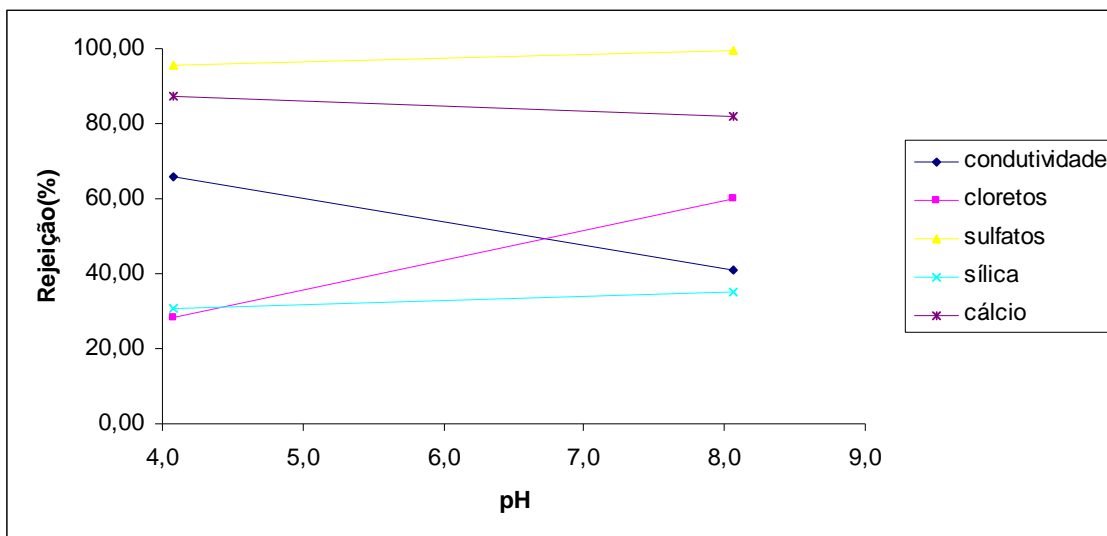


Figura 11 – Avaliação da rejeição de íões para diferentes pH com pressão 10bar e caudal de $300 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ constantes.

Como podemos observar em pH ácido o desempenho da membrana diminui para íões de sulfatos e cloretos, isso é devido à presença de uma maior fracção de íões monovalentes HSO_4^- e assim como uma possível mudança na membrana de carga negativa para carga positiva, o que justifica o aumento de remoção para catiões e para a condutividade.

Em pH básico a membrana continua carregada negativamente e aumenta a quantidade de íões sulfatos e cloretos em solução aumentando a remoção destes íões, o que consequentemente reduz a rejeição de catiões e da condutividade. Observa-se que a remoção de íões de sulfatos sempre vem em valores maiores que de cloretos uma vez que íões bivalentes (sulfatos) têm uma taxa de rejeição de 98% e íões monovalentes (cloretos) tem uma taxa de rejeição de 70% como descrito na introdução.

No caso da sílica como pode ser visto nas figuras 4 e 5 em pH ácido existe maior espécie H_4SiO_4 já em pH 8 começa a ter a espécie $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ que é monovalente, neste caso a diminuição da rejeição e a eficiência na separação deve-se essencialmente ao tamanho das moléculas e do tamanho do ião monovalente.

Como observado na tabela 4 e 5 com o aumento do caudal de alimentação aumenta a concentração de íões na solução, aumentando assim a rejeição pois diminui a passagem através da membrana.

Foram calculados os valores referente as permeabilidade da membrana para as espécies pela equação (1) representado na tabela 7, junto com o fluxo medido.

Tabela 7. Valores da permeabilidade das espécies.

Cloretos		Sulfatos		Sílica		Cálcio		
Fluxo Permeado $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	Permeabilidade $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar$	Fluxo Permeado $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	Permeabilidade $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar$	Fluxo Permeado $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	Permeabilidade $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar$	Fluxo Permeado $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	Permeabilidade $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar$	
1	1,97	0,19	$5,6 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-3}$	0,64	$6,4 \times 10^{-2}$	0,14	$1,4 \times 10^{-2}$
2	2,89	0,29	$7,0 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-3}$	0,74	$7,5 \times 10^{-2}$	0,16	$1,6 \times 10^{-2}$
3	3,23	0,32	$5,3 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-3}$	0,68	$6,8 \times 10^{-2}$	0,16	$1,6 \times 10^{-2}$
4	1,29	0,21	$3,7 \times 10^{-2}$	$6,2 \times 10^{-3}$	0,38	$6,3 \times 10^{-2}$	0,11	$1,9 \times 10^{-2}$
5	4,17	0,28	$1,9 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-2}$	0,94	$6,3 \times 10^{-2}$	0,24	$1,6 \times 10^{-2}$
6	1,95	0,19	$8,2 \times 10^{-2}$	$8,2 \times 10^{-3}$	0,56	$5,6 \times 10^{-2}$	0,13	$1,3 \times 10^{-2}$
7	9,99	0,99	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-3}$	0,78	$7,8 \times 10^{-2}$	0,29	$2,9 \times 10^{-2}$

Observa-se pela tabela 7 que a permeabilidade mais baixa são para os sulfatos e cálcio, que possuem fluxos também mais baixos, já a permeabilidade mais alta é dos cloretos que possui o fluxo mais alto.

3.2. Nanofiltração da Salmoura

A salmoura é uma solução com uma alta concentração de sal NaCl, assim ao passar pela membrana esta alta concentração de sal faz aumentar muito a pressão osmótica o que obriga para ser mais eficiente se trabalhar a pressões altas para se obter uma taxa de fluxo de permeado alta.

As condições operatórias estão apresentadas na tabela 8, cabe dizer que o caudal de alimentação foi constante $300 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$, mas como o caudalímetro estava regulado para água fez-se o cálculo para ajuste do valor real do caudal, este segue no anexo 1.

Tabela 8. Condições operatórias e caudal de permeado para a salmoura.

Experiência	Pressão <i>bar</i>	pH	Temperatura °C	Caudal $l \cdot h^{-1}$	Caudal de permeado $g \cdot min^{-1}$
1	10	9	25	270	2,04
2	15	9	25	270	5,24
3	20	9	25	270	7,28
4	10	9	25	270	2,68
5	10	10	25	270	2,06
6	15	10	25	270	2,84
7	20	10	25	270	3,64
8	10	10	25	270	2,08

A seguir na tabela 9 tem-se os valores de concentração iniciais e das concentrações de permeado. As concentrações iniciais foram medidas da solução mãe antes de cada experiência, os valores das concentrações de permeado foram medidos pelo aparelho HACH para solução de salmoura.

Tabela 9. Valores de concentração de alimentação, concentração de permeado e Rejeição da membrana de nanofiltração para salmoura.

Experiência	Concentração alimentação sulfatos $g \cdot l^{-1}$	Concentração permeado sulfatos $g \cdot l^{-1}$	Concentração alimentação sílica $g \cdot l^{-1}$	Concentração permeado sílica $g \cdot l^{-1}$	Rejeição sulfatos %	Rejeição sílica %
1	$9,2 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	97,9	15,3
2	$9,4 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	97,9	32,1
3	$9,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	97,3	48,7
4	$9,7 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	96,6	43,5
5	$8,4 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	96,8	95,8
6	$8,4 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-4}$	97,5	89,0
7	$8,5 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$0,8 \times 10^{-4}$	95,8	97,7
8	$8,4 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-4}$	96,7	90,3

Teoricamente, aumentando-se a concentração de alimentação aumenta-se também a diferença de pressão osmótica e consequentemente o fluxo do permeado diminui, é o que ocorre na salmoura pois esta contém alta concentração de sal NaCl.

A medida que a pressão aumenta, a solução de alimentação vai se tornando mais concentrada, aumenta a diferença de pressão osmótica e consequentemente a passagem de íons através da membrana diminui, logo a taxa de rejeição aumenta com o aumento da pressão, pois o fluxo de permeado irá aumentar diminuindo a pressão osmótica. A figura abaixo ilustra os resultados discutidos.

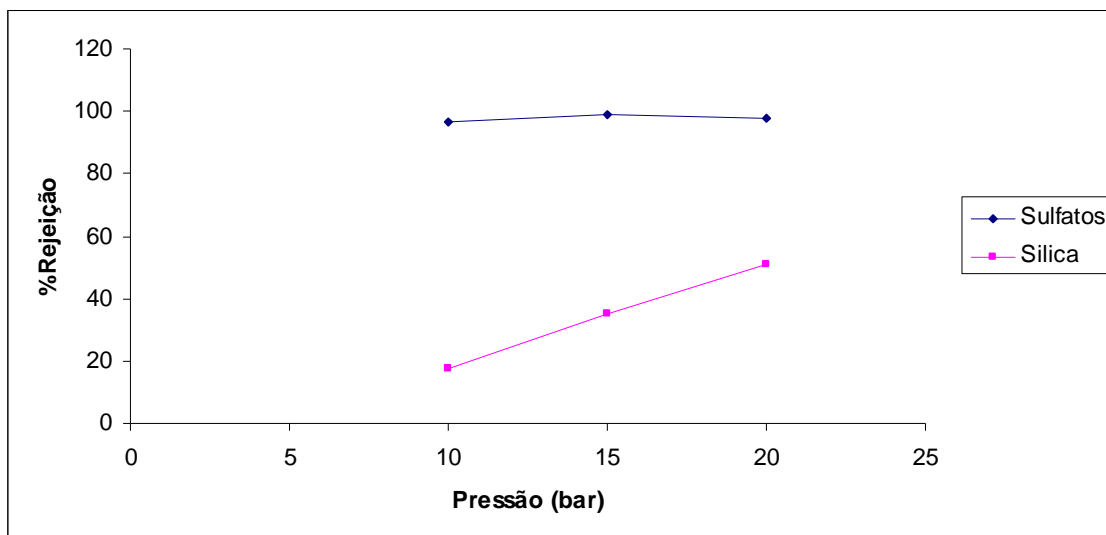


Figura 12 – Avaliação da rejeição da membrana de nanofiltração para sulfatos e sílica a pH 9 e caudal $270 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ em salmoura.

Como se observa pela figura 12 a nanofiltração é uma excelente ferramenta quando se deseja eliminar sulfatos de uma corrente com altas concentrações de sal, em função da permeabilidade das membranas ao NaCl ela é capaz de retirar a maior parte de sulfatos em solução.

O gráfico que segue representa as mesmas pressões em pH 10 para a salmoura.

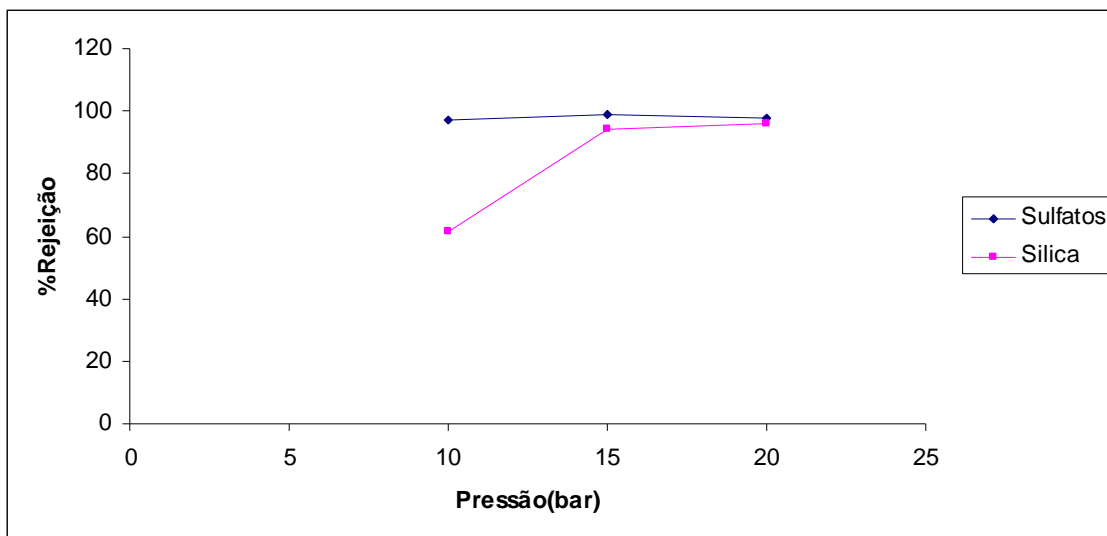


Figura 13 – Avaliação da rejeição da membrana de nanofiltração para sulfatos e sílica a pH 10 e caudal $270 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ em salmoura.

Comparando os dois gráficos observamos uma alta remoção de sulfatos nos dois casos, o que evidencia que a alta concentração de sal NaCl não interfere significativamente a remoção dos sulfatos. Vê-se também um aumento considerável na remoção de sílica a pH mais básico de 10 isso se deve ao aparecimento de maiores concentrações de iões bivalentes de sílica quando esta se apresenta num meio básico e uma diminuição da espécie H_4SiO_4 , como foi descrito acima na figura 6 e 7 e pode se observar pela sua constante de equilíbrio. Observa-se também que os valores de rejeição da sílica em salmoura com pH básico foram maiores do que em água bruta, isso pode ser observado pelo deslocamento que o sal NaCl provoca na curva de equilíbrio fazendo com que haja mais espécies de $SiO_2(OH)_2^{2-}$ que são mais facilmente retida pela membrana pois se apresenta como um ião bivalente, tanto é assim que pode-se reparar pelo gráfico 13 que os valores de rejeição da sílica a altas pressões (fluxos maiores) se iguala ao do sulfatos que são iões bivalentes em soluções, como era de esperar a membrana de nanofiltração retira iões bivalentes com eficiências altas.

A pressão osmótica foi calculada para o NaCl pela equação (2) obtendo o valor de 180 bar , demonstrando como ela neste caso é realmente significativa e não pode ser desprezada. Utilizou-se a equação (3) para o cálculo da permeabilidade e do coeficiente de reflexão (σ). Para o caso do coeficiente de reflexão, foi feito um gráfico do fluxo pela

pressão para cada espécie, segue no anexo 1, onde o declive é a permeabilidade e a interceptação do eixo da ordenada é a permeabilidade $\times \sigma \times \Delta\pi$, os valores são apresentados na tabela abaixo:

Tabela 10. Valores da pressão osmótica e do coeficiente de reflexão.

	Salmoura	Sulfatos	Sílica
$\Delta\pi \times \sigma$	1,76	0,04	0,01
σ	$9,2 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-5}$

Os valores de permeabilidade seguem na tabela 10, neste caso existe muito soluto na solução e a pressão osmótica tem um papel significativo, assim tem-se a redução do fluxo de permeado.

Tabela 11. Caudais de permeado e valores de permeância das espécies analisadas pela membrana de nanofiltração na salmoura.

	Salmoura		Sulfatos		Sílica	
Experiência	Fluxo Permeado $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	Permeabilidade $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar$	Fluxo Permeado $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	Permeabilidade $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar$	Fluxo Permeado $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	Permeabilidade $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar$
1	9,5	0,9	$1,6 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-3}$
2	20,9	1,4	$3,7 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-3}$
3	32,8	1,6	$7,3 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-3}$
4	10,6	1,1	$3,1 \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$
5	8,8	0,9	$2,0 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$0,1 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-4}$
6	13,5	0,9	$2,4 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$0,5 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-4}$
7	16,4	0,9	$5,1 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$0,1 \times 10^{-2}$	$6,3 \times 10^{-5}$
8	7,4	0,7	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$0,2 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-4}$

Como pode-se observar a permeabilidade diminui com a redução da pressão. A sílica possui menor fluxo e menores valores de permeabilidade. Ao aumentar o pH o fluxo de permeado diminui, reduzindo a permeabilidade.

4. Conclusão

Em relação a membrana de nanofiltração para purificação da água bruta pode-se dizer de facto que esta se mostrou eficiente na remoção de iões bivalentes como sulfatos ficando na média dos 93-99%, já para iões monovalentes como cloretos nos testes realizados a membrana não apresentou como era de esperar valores de 70% de rejeição mas sim ficando entre 28-60% dependendo das condições de operação. Para o cálcio a membrana mostrou uma rejeição muito elevada entre os 82-89%, já a condutividade ficou na faixa dos 62-72% de diminuição e a sílica entre 30-38%.

Quando se utilizou como fluido a salmoura com uma concentração de NaCl de $210 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ a membrana de nanofiltração que era resistente a pH básico, mostrou uma grande eficiência no que diz respeito a rejeição da sílica quando se utilizou pH 10. Neste caso, vê-se que a rejeição dos sulfatos presentes em solução continuou na média dos 95-97% o que mostra que a concentração de sal presente na salmoura não influenciou de forma significativa a rejeição da membrana aos sulfatos nem na permeabilidade do solvente. Em relação a sílica observa-se como era de esperar um aumento na sua rejeição com o aumento do pH devido ao equilíbrio das espécies de sílica em salmoura.

5. Avaliação do trabalho realizado

5.1. Objectivos Realizados

Os processos de separação com membranas de nanofiltração para tratamento de águas se mostram como uma boa solução, como pode ser observado nos resultados obtidos neste trabalho.

A utilização de membranas de nanofiltração mostra-se também muito promissora, como pode ser visto no trabalho aqui apresentado, para a optimização do processo de purificação da salmoura, removendo de forma eficaz os silicatos prolongando assim a vida útil da unidade de electrólise.

5.2. Outros trabalhos realizados

Neste tempo em que tive a oportunidade de trabalhar na CUF – Químicos industriais, além do trabalho acima descrito, foi realizado um trabalho de optimização de permutadores de calor existentes nas instalações da empresa, os quais actualmente desperdiçam muitas quantidades de águas. Este relatório com as soluções propostas apresenta-se no anexo 2.

5.3. Limitações e trabalhos futuros

Apesar de todo o tempo aplicado, muito trabalho ainda deve ser feito em continuação a este apresentado. O ideal é repetir o mesmo trabalho utilizando membranas de nanofiltração (de outro material), membranas de osmose inversa e ultrafiltração para observar a resposta, a purificação da água para assim escolher a mais adequada.

No caso da separação de silicatos da salmoura ainda deve-se repetir o processo e utilizar outras variações de parâmetros, assim como outras membranas de nanofiltração e realizar testes também com membranas de ultrafiltração, osmose inversa e de

cerâmica, tendo em conta que como aqui já demonstrado as membranas devem sempre resistir a pH muito básico.

A instalação utilizada apesar de servir perfeitamente ao propósito do trabalho contém certas limitações, como por exemplo, não foi possível a realizações de experiencias com pressões abaixo de 6 bar uma vez que o manómetro existente tem precisão só a partir dos 6 bar e abaixo dos 55bar o que leva a um problema caso se queira utilizar a instalação para membranas de ultrafiltração que trabalha com pressões muito baixas ou de osmose inversa que trabalha a pressões muito altas.

Outra limitação é o grau de vibração provocada pela bomba, as vibrações são tão fortes que por vezes derrubava o recipiente de recolha da instalação, novamente esta limitação não prejudicou em nada para as experiencias realizadas, mas caso no futuro seja preciso trabalhar a pressões mais altas isso poderia ser um problema.

5.4. Apreciação final

Devo dizer que este trabalho me proporcionou muito aprendizado sobre a importância da água na indústria e como o ser humano ainda é dependente dela. Foi-me acrescentado um conhecimento a mais sobre permutadores de calor e de sua importância na indústria.

Em maior importância fiquei a conhecer os processos de separação por membranas em detalhes e principalmente compreendi todos os pormenores relativos as membranas de nanofiltração, assim como o equilíbrio existente dos silicatos em água e em salmoura e de sua importância na indústria.

6. Referência

1. Andriy E. Yaroshchuk, *Recent progress in the transport characterisation of nanofiltration membrane*, Desalination, Volume 149, issues 1-3, September 2002, pages 423-428;
2. A. Shaefer , Antony Fane, T. David, *Nanofiltration: Principle and applications* ,2005;
3. A.W.Mohammad, Hilal, N., Al-Zoubib,H., Darwish,N.A., Ali,N. , *Modelling the effects of nanofiltration membrane properties on system cost assessment for desalination applications*, Science direct , Dessalination, volume 206, issues 1-3,February 2007, pages 215-225;
4. C. Labbez, P. Fievet, A.Szymczyk, A. Vidonne, A.Foissy ans J. Pagetti, *Retention of mineral salts by a polyamide nanofiltration membrane*, Separation and Publication Technology, volume 30, issue 1, january 2003, pages 47-55;
5. C. Oumar Anne, Dominique Trébouet, Pascal Jaouen and Francis Quéméneur, *Nanofiltration of seawater: fractionation of mono and multi valent cations* , Desalination, volume 140, issues 1, October 2001, pages 67-77;
6. Habert, A. C., Borges, C. P., Nobrega, R., Escola Piloto em Engenharia Química: *Processos de Separação com Membranas*. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003;
7. K. Kosutic, I.Novak ,L. Sipos and B.Kunst, *Removal of sulfates and others inorganics from potable water by nanofiltration membranes of characterized porosity*, Separation and Publication Technology, volume 37, issue 3, july 2004, pages 177-185;
8. Lee Kew-Ho, Nam-Wun-Oh, Jonggeon Jegal, *Preparation and characterization of nanofiltration composite membranes using polyacrylonitrile(PAN). II. preparation and characterization of polyamide composite membrane*, Journal of Applied Polymer Science, Volume 80 issue 14, pages 2729-2736, 2000;
9. Mulder, Maciel , *Basic principle of membrane technology*, 2000;

10. Mika Manttari, Arto Pihlajamaki, Eero Kaipainen and Marianne Nystrom, *Effect of temperature and membrane pre-treatment by pressure on the filtration properties of nanofiltration membranes*, Desalination, volume 145, issues 1-3, September 2002, pages 81-86;
11. P.R. Schneider, Tsutiya,M.T. , *Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reúso*. 1 ed., São Paulo, Brasil, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 2001;
12. Pierre Yves Pontalier, Ali Ismail and Mohammed Ghouf, *Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes*, Separation and Purification technology, volume 12, issues 2, November 1997, pages 175-181;
13. P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, M. N. Pinho(Eds), *Transport principle-Porous membranes*, 1986.
14. Portal da internet: <http://www.gewater.com/products/consumables/index.jsp>, (acedido dia 24/10/2008);
15. Portal da internet: <http://www.Unwater.org/flashindex.html>, (acedido dia 10/12/2008);
16. Ralph K. Iler, *The Chemistry of Silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry*, 1967, capítulo 1 e 2;
17. Xu Yazhen, Lebrun E. Rémi, *Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute tipe*, Journal of membrane Science, volume 158, issues 1-2, june 1999, pages 93-104;
18. Wankat, Philip, C., *Rate-Controlled Separations*, spring 1995;
19. Y. Garba, S.Taha,N. Gondrexon and G.Dorange, *Ion Transport modelling through nanofiltration membranes*, Journal of membrane Science, volume 160, issue 2, 22 july, 1999, pages 187-200;
20. W. A. Weyl e E. C. Marboe, *The Constitution os Glasses*, Vol.2, Wiley, New York, 1967;

7. Apêndice 1 – Cálculos Auxiliares

7.1. Ajuste do caudal do caudímetro para salmoura

Como envolve dois líquidos, o cálculo é feito com:

Fluxo real = Indicado caudal \times coeficiente de correcção

$$Cv = \sqrt{\{\gamma_d(\gamma_f - \gamma)\} / \{\gamma(\gamma_f - \gamma_d)\}}$$

Cv - é o coeficiente de correcção da densidade;

γ_d - Densidade do fluido ao qual o caudalímetro foi ajustado ($g \cdot cm^{-3}$);

γ_f - Densidade do material do caudalímetro em ($g \cdot cm^{-3}$);

γ - Densidade do fluido que deseja ser medido em ($g \cdot cm^{-3}$).

Neste caso o caudalímetro está ajustado para água, vai ser utilizado para salmoura e seu material é PVC, assim tem-se:

$$\gamma_d = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}; \gamma_f = 2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}; \gamma = 0,0011 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

$$Cv = \sqrt{\{1(2,7 - 0,0011)\} / \{0,0011(2,7 - 1)\}} = 0,9$$

7.2. Gráficos do fluxo versus pressão para a salmoura

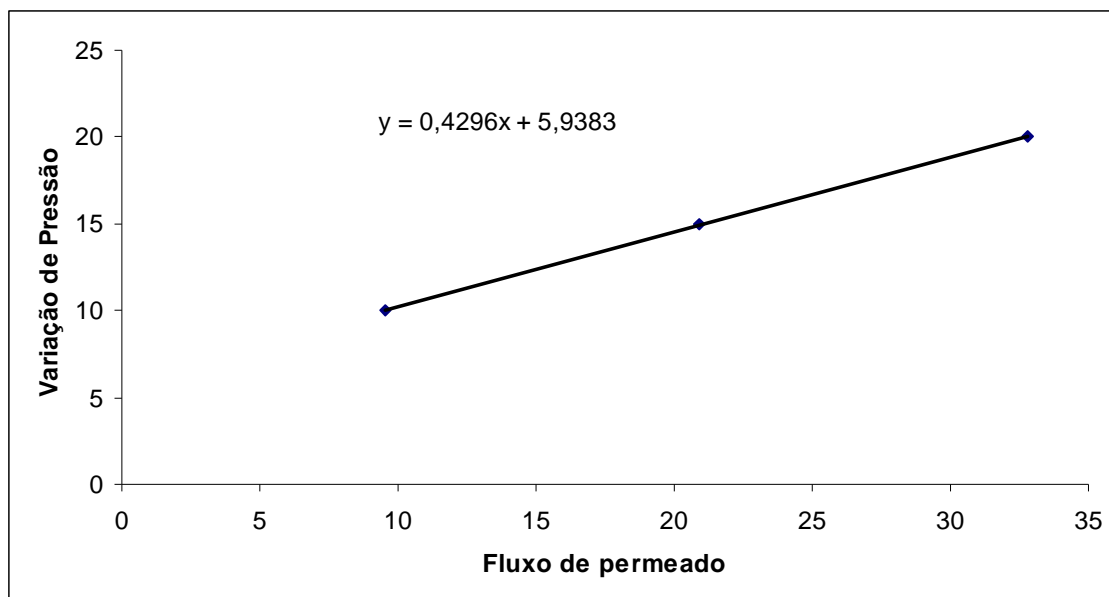


Figura 7.2.1 – Gráfico do fluxo de salmoura pela membrana de nanofiltração.

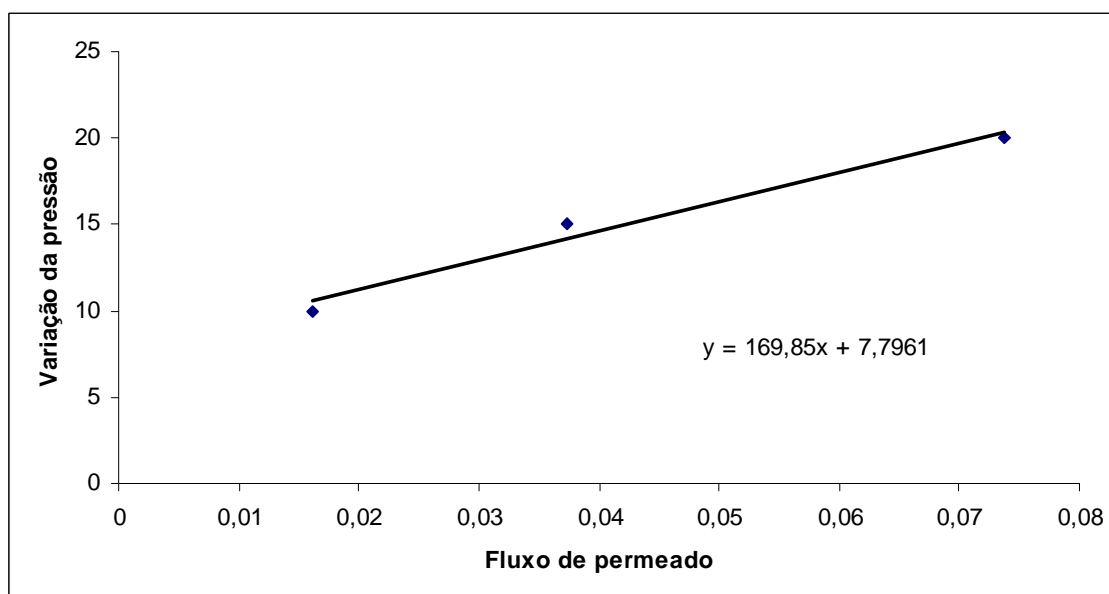


Figura 7.2.2 – Gráfico do fluxo de sulfatos em salmoura pela membrana de nanofiltração.

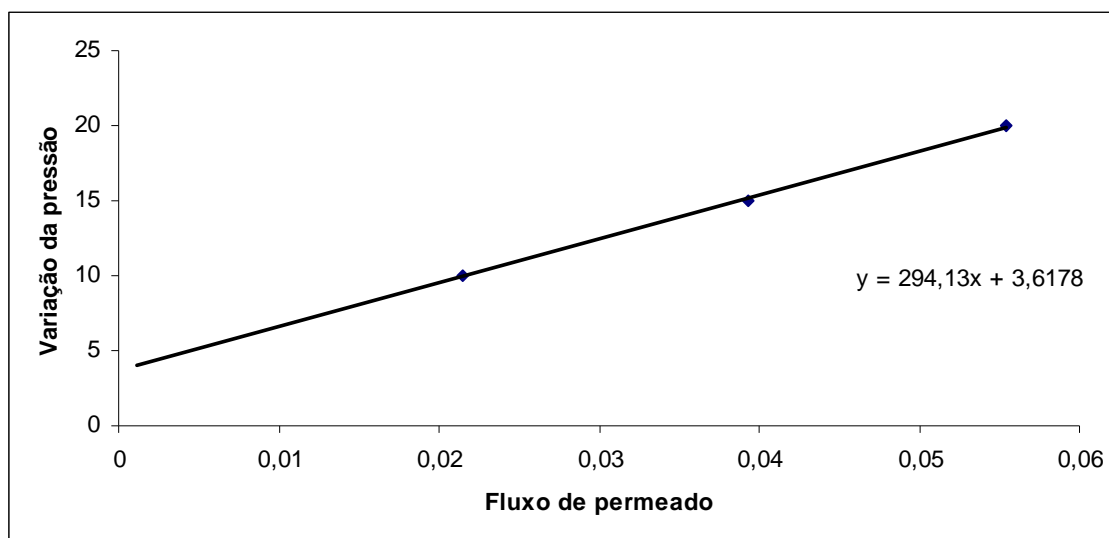


Figura 7.2.3 – Gráfico do fluxo de sílica em salmoura.

8. Apêndice 2 – Relatório sobre os permutadores de calor

1. Resumo

A produção de cloro na CUF – Químicos industriais é através da electrolise do cloreto de sódio, o produto final cloro líquido é armazenado ou utilizado como matéria-prima na produção do hipoclorito de sódio. A unidade de liquefacção do cloro em estudo, tem como objectivo a purificação e o aumento de pressão.

Na compressão, fase de aumento de pressão, encontra-se dificuldades em arrefecer o cloro nas condições em que ele é apresentado, no momento molha-se os permutadores externamente com água para controlar a situação. O estudo aqui apresentado visa a resolução deste problema para reduzir assim o consumo de água na fábrica.

O permutador em questão é de carcaça e tubos, no qual circula água no tubo e cloro gasoso na carcaça. A troca de calor entre estes fluidos é apresentada utilizando-se um modelo teórico e adaptando-o a realidade. Foram analisadas várias opções de solução, escolhendo aquela que apresenta melhor viabilidade para solucionar o problema. Neste caso a melhor solução é a colocação de veios helicoidais.

2. Índice

1. Resumo	43
2. Índice	44
3. Notação e Glossário	45
4. Introdução	49
5. Descrição do sistema	50
6. Modelo físico	56
7. Resultados e Discussão	61
8. Conclusão	64
9. Referências	65
10. Anexo A: Propriedades Físicas dos Fluidos	66
11. Anexo B: Dedução das equações da troca de calor e da equação de projecto.....	68
12. Anexo C: Dedução da variação das temperaturas num permutador a funcionar em contra corrente.	77

3. Notação e Glossário

A	Área	m^2
D	Diâmetro do tubo	m
L	Comprimento do Tubo	m
X_p	Espessura da parede	m
T	Temperatura	$^{\circ}C$
Q	Calor	w
m	Caudal volumétrico	m^3/h
C_p	Capacidade calorífica	kJ/kgK
ΔT	Diferença de temperatura	-
U	Coeficiente global de transferência de calor	w/m^2K
F'	Factor de correcção	-
ΔT_{ml}	Diferença de temperatura logarítmica	-
Uh	Coeficiente global de transferência de calor lado água	w/m^2K
h_h	Coeficiente convectivo da água	w/m^2K
h_c	Coeficiente convectivo do cloro	w/m^2K
Ah	Área de transferência lado água	m^2
Ac	Área de transferência lado cloro	m^2
A_{ml}	Área média logarítmica	m^2
v	Velocidade	m/s
T_c	Temperatura do cloro	$^{\circ}C$
T_h	Temperatura da água	$^{\circ}C$
m_c	Caudal volumétrico do cloro	m^3/h

m_h	Caudal volumétrico da água	m^3/h
q	Caudal mássico	m^3/h
V_c	Volume critico	m^3
Z	Factor de compressibilidade	-
R	Constante dos gases ideais	$\text{KJ}/\text{kmol.K}$
T_c	Temperatura critica	K
P_c	Pressão critica	bar
Z^0	Factor de compressibilidade de um fluido simples.	-
Z^1	Parâmetro que é função de T_c , P_c	-
w	Factor acentrico	-
n	Numero de moles	mol
M	Massa Molar	g/mol
P	Pressão	bar
F	Caudal molar	mol/s
z	Distancia linear	m
C	Concentração	g/l
t	Tempo	s
W	Trabalho	kJ
W_s	Trabalho do sistema	kJ
E	Energia	$\text{cal}/\text{g.mol}$
H	Entalpia	cal/gmol
U'	Energia interna	$\text{cal}/\text{g.mol}$
a	Área de transferência de calor por unidade de volume	m^2/m^3
A_p	Área externa do tubo	m^2
V_p	Volume do tubo exterior	m^3

T_a	Temperatura externa ao tubo	K
T_E	Temperatura de entrada do fluido	K
T_s	Temperatura de saída do fluido	K
Cp_{medio}	Capacidade calorífica média do fluido	kJ/kgK
A_{uf}	Área da alheta	m ²
L	Altura da alheta	m
t	Espessura da alheta	m
A_f	Área da troca de calor	m ²
Y	Raio do veio helicoidal	-

Letras gregas

κ	Condutividade térmica	w/mK
ρ	Massa volúmica	kg/m ³
μ	Viscosidade	kg/s.m
μ^0	Viscosidade a pressão inicial	kg/s.m
ξ	Parâmetro	-
γ	Parâmetro	-
ρ_r	Viscosidade relativa	kg/m ³
ρ_c	Viscosidade critica	kg/m ³
k^0	Condutividade térmica inicial	w/mK
α	Constante de integração	-
β	Constante de integração	-
Ω	Eficiência da alheta	-

Índices

Re	Número de Reynold	-
Pr	Número de Prandtl	-
Nu	Número de Nusselt	-
i	Índice para indicar uma espécie	-
j	Índice para indicar um elemento de volume	-

4. Introdução

O estudo de permutadores de calor tem como principal objectivo otimizar a troca de calor entre dois fluidos. No caso em estudo tem-se quatro permutadores de calor em série. O objectivo deste estudo é otimizar a troca de calor entre a água (fluido quente) e o cloro (fluido frio), uma vez que a temperatura final do cloro não é suficientemente baixa para o objectivo da fábrica, utiliza-se actualmente um pequeno “improviso” colocando-se água no exterior do tubo ao natural.

Esta água utilizada para arrefecer o cloro por fora do permutador é proveniente do rio, não havendo nenhum custo adicional a empresa, entretanto a água quente que jorra para o esgoto após ter permutado calor com o cloro custa muito caro a empresa, uma vez que se junta aos resíduos industriais da fábrica e vai ser tratada a ETAR (estação de tratamento de águas residuais) acarretando em custos adicionais.

Este estudo visa uma solução para o problema em questão sabendo-se a partida que fica inviável a troca dos permutadores de calor recorre-se a tentativas por métodos de optimização para solucionar o problema.

5. Descrição do sistema

A unidade de liquefacção do cloro apresenta etapas de compressão com compressores volumétricos e etapas de arrefecimento com permutadores de calor de carcaça e tubos, a figura abaixo descreve sucintamente as etapas.

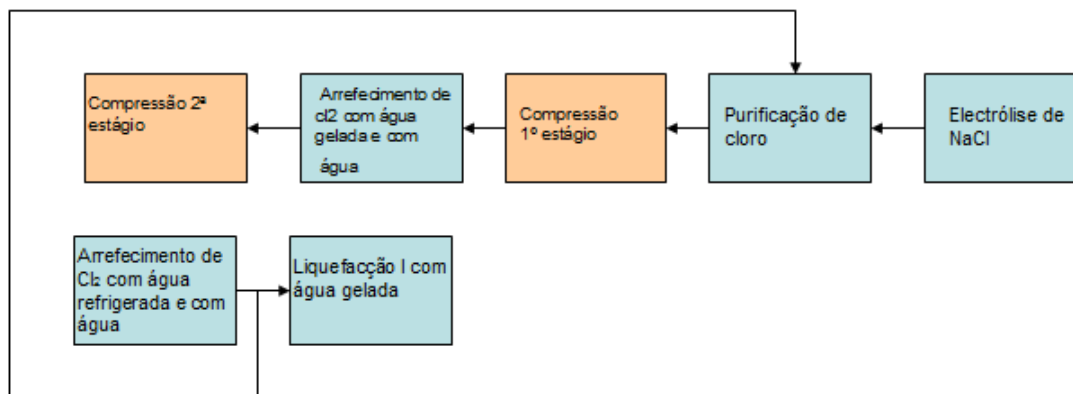


Figura 1 – Esquema da unidade de liquefacção do cloro.

Observa-se na figura a utilização de dois compressores e um reciclo, isto ocorre porque os compressores são volumétricos e como tal possuem o caudal constante de 140 ton/dia, porém da unidade de electrólise o caudal é variável podendo atingir 200 ton/dia.

Os valores utilizados nos compressores tanto de pressões como de temperatura durante o ano passado são apresentados abaixo:

Tabela 1 – Valores mensais do 1ºcompressor.

	Entrada		1ºAndar		Permeado	2ºAndar		Permeado
	P(barg)	T(°C)	P(barg)	T(°C)	T(C°)	T(°C)	P(barg)	T(°C)
Out	-0,14	-29,2	2,4	81,5	27,2	81,5	7,0	27,0
Nov	-0,15	-29,7	2,5	81,1	22,2	81,1	6,9	26,0
Dez	-0,15	-29,7	2,4	81,9	15,9	81,9	6,7	31,8
Jan	-0,16	-29,8	2,4	81,6	-	81,6	-	26,0
Fev	-0,15	-29,5	2,4	81,8	-	81,8	-	28,6
Mar	-0,15	-29,2	2,5	82,1	15,9	81,8	-	30,8
Abr	-0,15	-29,0	2,5	84,6	16,2	82,1	6,8	31,6
Mai	-0,14	-28,5	2,5	85,3	16,2	84,6	6,8	31,2
Jun	-0,14	-27,4	2,5	86,9	15,9	86,9	6,6	30,5
Julho	-0,14	-28,9	2,5	85,0	16,2	85,0	7,0	32,7
Media	-0,15	-28,9	2,5	83,9	16,1	83,9	6,8	30,2

Tabela 2 – Valores mensais do 2ºcompressor.

	Entrada		1ºAndar		Permeado	2ºAndar		Permeado
	P(barg)	T(°C)	P(barg)	T(°C)	T(C°)	P(barg)	T(°C)	T(°C)
Out	-0,14	-28,5	1,9	78,5	13,9	6,5	78,5	34,7
Nov	-0,15	-29,2	1,9	77,2	14,1	6,7	77,2	35,3
Dez	-0,15	-29,2	1,9	76,6	14,6	6,5	76,6	38,8
Jan	-0,16	-29,1	1,9	76,5	14,5	6,7	76,5	37,8
Fev	-	-	-	-	-	-	-	-
Mar	-0,15	-29,4	1,9	78,2	14,7	6,6	78,2	36,1
Abr	-0,14	-28,7	1,8	78,0	15,8	6,7	78,0	39,6
Mai	-0,14	-28,9	1,9	78,0	14,9	6,7	78,0	35,7
Jun	-0,14	-27,4	1,9	78,3	15,8	6,5	78,3	34,9
Julho	-0,14	-27,7	1,9	80,3	16,5	6,6	80,3	39,2
Media	-0,15	-28,5	1,9	78,2	15,4	6,6	78,2	37,2

Tabela 3 – Valores mensais do 3º compressor.

	Entrada		1º Andar		Permeado	2º Andar		Permeado
	P (barg)	T(°C)	P(barg)	T(°C)	T(°C)	P(barg)	T(°C)	T(°C)
Out	-	-	-	-	-	-	-	-
Nov	-	-	-	-	-	-	-	-
Dez	0,02	-24,1	2,3	82,3	12,7	-0,3	93,5	26,7
Jan	-0,17	-23,8	2,2	83,1	14,7	1,8	95,1	29,5
Fev	-0,10	-24,5	2,2	84,4	13,9	6,9	96,6	28,3
Mar	-	-	-	-	-	-	-	-
Abr	-	-	-	-	-	-	-	-
Maio	0,01	-25,2	2,2	85,2	15,6	6,7	97,9	30,9
Jun	0,01	-23,6	2,2	85,9	14,8	6,9	96,9	26,9
Julho	-0,06	-23,8	2,2	86,0	16,2	6,8	97,0	31,8
Media	-0,06	-24,2	2,2	84,9	15,0	5,8	96,7	29,5

Os permutadores utilizados são quatro e todos são do tipo carcaça e tubos com água circulando pelos permutadores em série e o cloro sendo distribuído pelos quatro. Os permutadores são de uma única passagem e de iguais dimensões. O esquema abaixo mostra o seu funcionamento.

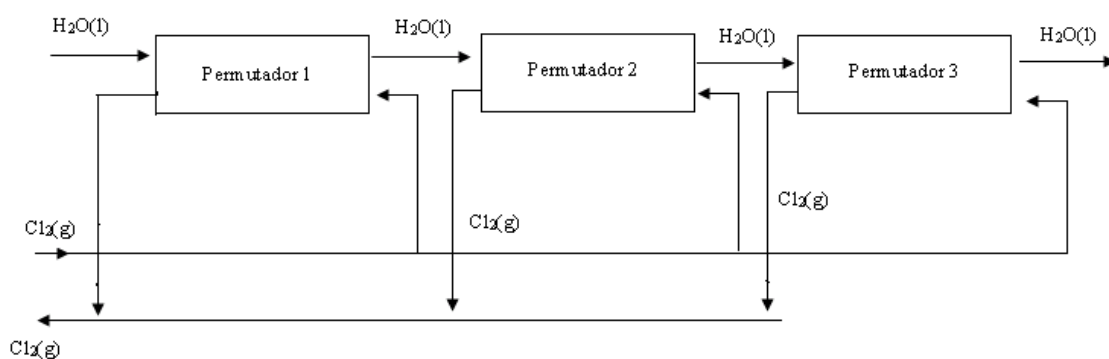


Figura 2 -Esquema dos permutadores de calor.

Como já referido os permutadores são de uma única passagem, no tubo interior passa água líquida. Este tubo é revestido por alhetas para aumentar a área de transferência de calor melhorando assim a troca de calor. As dimensões deste tubo estão relacionadas na tabela que segue.

Tabela 4-Dimensões do tubo interior.

Diâmetro interno	0,0409 m
Diâmetro externo	0,048 m
Comprimento	9,2 m
D/L	0,004
X_p	0,004m
Área	$1,313 \times 10^{-3} \text{ m}^2$
Nº alhetas	10
Altura alheta	25,9 mm
Espessura alheta	0,9 mm

No tubo exterior tem-se cloro gasoso, as dimensões deste tubo estão descritas a seguir.

Tabela 5-Dimensões do tubo exterior.

Diâmetro interno	0,102 m
Diâmetro externo	0,114 m
Comprimento	9,2 m
D/L	0,011
X_p	0,006m
Condutividade	32,883 w/mK
Área	$6,900 \times 10^{-3} \text{ m}^2$

As variáveis de operação utilizadas tanto para o cloro e para água foram tirados da situação real existente nos permutadores da fábrica. O caudal de água foi medido a entrada do permutador assim como a temperatura de entrada dos dois fluidos e a pressão do gás cloro. A seguir tem-se uma tabela especificando-as.

Tabela 6 – Variáveis de operação dos fluidos.

	Água Líquida	Cloro gasoso
Caudais	10 m ³ /h	140 ton/dia
Temperatura entrada	15°C	85°C
Pressão	-	6,8 bar

Como descrito antes a temperatura de entrada da água líquida varia entre os permutadores, tendo que ser calculada. A queda de pressão da água por não ser um gás não é muito significativa, logo a pressão não foi considerada para os cálculos neste caso.

6. Modelo físico

Como simplificação do modelo existente na fábrica o cálculo foi feito para um único permutador simples de uma passagem a operar em contra corrente e a partir deste expandiu-se os cálculos aos quatro permutadores existentes. A figura abaixo exemplifica o descrito.

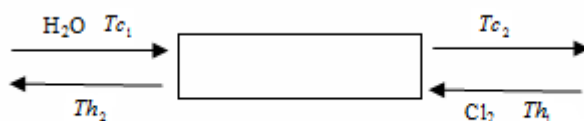


Figura 2 – Simplificação do sistema.

Utilizou-se as equações referentes a trocas de calor para um permutador. No caso do calor cedido pela água tem-se:^[1]

$$Q_{\text{agua}} = m_{\text{agua}} \times C_{p_{\text{medio}}} \times \Delta T \quad (1)$$

No caso do cloro utiliza-se:

$$Q_{\text{cloro}} = m_{\text{cloro}} \times C_{p_{\text{medio}}} \times \Delta T \quad (2)$$

Outra simplificação utilizada nos cálculos foi considerar o permutador isolado do exterior, assim não foi contabilizada a parcela de perdas de calor para o ambiente. Com isso deve-se referir que estes calores descritos a cima tanto o cedido como o recebido pelos fluidos possuem valores absolutos iguais neste caso, uma vez que há permuta através da parede do tubo e não ocorre troca com o exterior.

Para o cálculo do calor trocado pelo permutador utilizou-se a equação do projecto, que se apresenta abaixo: ^[2]

$$Q = U \times F' \times A \times \Delta T_{ml} \quad (3)$$

Como o permutador só possui uma passagem o valor do factor de correcção F' utilizado foi de uma unidade, simplificando a equação anterior para:

$$Q = U \times A \times \Delta T_{ml} \quad (4)$$

Como pode-se observar na equação (4) necessita-se do cálculo do coeficiente global de transferência de calor. Para isso escolheu-se um lado da parede cilíndrica como base, sabe-se que esta parede é revestida totalmente por alhetas assim temos que calcular Ω que é um coeficiente que difere pelos tipos de alhetas e teve-se que calcular também Af que é a área da alheta. Assim fica-se com:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_h} + \frac{1}{h_c} \left(1 + \Omega \frac{Af}{A_{uf}} \right) + \frac{x_p}{k_p} \quad (5)$$

Assim para o tipo de alhetas que foi utilizado tem-se a relação:

$$\Omega = \frac{\tanh(ub)}{ub} \quad (6)$$

Onde $ub = (re - rb)$ que é a espessura da alheta.

Para calcular o coeficiente global de transferência de calor pela equação (5) necessita-se do coeficiente convectivo h tanto do cloro como da água. Para tal foi necessário recorrer a utilização de correlações. Essas correlações baseiam-se no regime em que se encontra o fluido no tubo, nas propriedades do fluido e nas dimensões do tubo, por isso foi necessário o cálculo de alguns números dimensionais como o número de Reynold (Re), número de Prandtl (Pr) e número de Nusselt (Nu). ^[4]

O número de Reynold nos informa o regime que se encontra o fluido se turbulento, laminar ou de transição, sua fórmula segue abaixo:

$$Re = \frac{\rho * v * D}{\mu} \quad (7)$$

Se $Re < 2000$ o escoamento é laminar, com o $Re > 2400$ é porque estamos na zona turbulenta.

O número de Prandtl compara o momento da transferência do calor da difusividade térmica ou o transporte de calor por condução, sua fórmula segue abaixo:

$$Pr = \frac{Cp * \mu}{\kappa} \quad (8)$$

O número de Nusselt nos irá fornecer através das correlações o coeficiente convectivo uma vez que ele nos fornece o calor efectivo transferido por convecção através do comprimento. Sua fórmula segue abaixo:

$$Nu = \frac{h * L}{\kappa} \quad (9)$$

Fez-se o cálculo para duas correlações distintas e verificou-se qual era a melhor para este caso. A primeira correlação utilizada foi a apresentada por Dittus Boelter [Boelter, Cherry, Johnson and Martinelli, *Heat transfer Notes, McGraw-Hill, New York (1965)*] para tubos com comprimentos longos e com $0,7 > Pr < 100$, $D/L < 60$ e $Re > 10^4$:
[4]

$$Nu = 0.023 * Re^{0.8} * Pr^n \quad (10)$$

Com o valor de n variando entre 3 para arrefecimento e 4 para aquecimento.

A segunda correlação é para regime turbulento com $Re > 2300$ para qualquer tubo e de acordo com o número de Prandtl deve ser escolhida a equação adequada, como segue abaixo: [4]

$$Nu = 0.0214(Re^{0.8} - 100) Pr^{0.4} \left[1 + \left(\frac{D}{L} \right)^{2/3} \right] \quad 0.5 < Pr < 1.5 \quad (11)$$

$$Nu = 0.012(Re^{0.87} - 280) Pr^{0.4} \left[1 + \left(\frac{D}{L} \right)^{2/3} \right] \quad 1.5 < Pr < 500 \quad (12)$$

A terceira correlação utilizada foi a apresentada por Gnielinski [*Int. Chem. Eng.*, 16,359 (1976)] com a gama de $2300 < Re < 10^6$, $0.6 < Pr < 2000$ e $0 < D/L < 1$. As equações seguem abaixo:^[4]

$$Nu = \left(\frac{\left(\frac{f}{2} \right) (Re - 1000) * Pr}{1 + 12.7 * \left(\frac{f}{2} \right)^{0.5} (Pr^{2/3} - 1)} \right) \left(1 + \left(\frac{D}{L} \right)^{2/3} \right) \quad (13)$$

O factor de atrito é determinado pela equação que foi apresentada por Filonenko [*Teploenergetika*, 1,40 (1954)].^[4]

$$f = 0.25 * (1.82 * \log(Re) - 1.64)^{-2} \quad (14)$$

A quarta correlação foi feita para ter-se mais uma opção de optimização dos permutadores é feita para a utilização de veios helicoidais dentro do tubo para melhorar a transferência de calor foi observada por (S.Suresh, 2005), a correlação é:

$$Nu = 0.017 * Re^{0.996} * Pr * Y^{-0.5437} \quad (15)$$

Para as quatros diferentes correlações obtivemos os resultados referidos na tabela que segue:

Tabela 7 – Resultados das diferentes correlações.

	Potencia térmica	T saída média água	T saída média cloro
Correlação1	21509W	16,9°C	58°C
Correlação2	19954W	16,7°C	60°C
Correlação3	24087W	17,1°C	54,7°C
Correlação4	44351W	18,8°C	29,8°C

Como pode-se reparar na tabela 7, a correlação que fornece uma melhor eficiência na troca de calor é a correlação de Gnielinski [*Int. Chem. Eng.*, 16,359 (1976)], isso pode dever-se por ela funcionar tanto para regime de transição como turbulento, além disso esta correlação está ajustada para qualquer comprimento de tubo, facilitando a análise. Esta conclusão se deve ao facto da última correlação ser uma hipótese de resultado e não é eventualmente aplicável directamente.

7. Resultados e Discussão

Com o modelo descrito anteriormente foi possível um cálculo aproximado da realidade, visando a solução do problema proposto neste estudo.

Com as propriedades físicas descritas no anexo A, com as variáveis de operação e com o modelo proposto para a aproximação obteve-se os seguintes resultados.

Tabela 8 – Resultados para fluido água nos permutadores.

	Permutador 1	Permutador 2	Permutador 3
v (m/s)	2,11	2,11	2,11
Re	$5,50 \times 10^4$	$5,58 \times 10^4$	$5,67 \times 10^4$
Pr	11,78	11,58	11,38
Nu	54,11	55,80	57,56
$h_{\text{água}}$ (W/m ² .K)	1474	1532	1582

Tabela 9 – Resultados do fluido cloro nos permutadores.

	Permutador 1	Permutador 2	Permutador 3
v (m/s)	9,06	9,07	9,07
Re	$4,2 \times 10^5$	$4,2 \times 10^5$	$4,3 \times 10^5$
Pr	0,71	0,70	0,69
Nu	889,8	889,1	890,2
h_{cloro} (W/m ² .K)	107	107	107

Observa-se nas tabelas 5 e 6 que os valores variam um pouco nos permutadores, isso se deve a troca de calor que reflecte por sua vez nos valores das temperaturas

médias que fazem variar os valores das propriedades físicas dos fluidos, por isso este valor não é muito significativo.

Com os valores dos coeficientes convectivos e fazendo uso das fórmulas do modelo foi possível obter o coeficiente global de transferência de calor multiplicado pela área de transferência, assim como a potencia térmica trocada e os valores das temperaturas finais, como se mostra a seguir:

Tabela 10 – Resultados obtidos nos quatro permutadores de calor.

Permutador	1	2	3	Média
U	109	109	110	-
Q	8092W	8030W	7965W	24087W
$T_{\text{saída água}}$	15,7 °C	16,4 °C	17,1 °C	17,1°C
$T_{\text{saída cloro}}$	54,5°C	54,7 °C	55 °C	54,7 °C

Pelos resultados da tabela 7, vemos que a troca de calor vai sendo menos eficiente conforme troca de permutador, isso ocorre porque a temperatura de saída da água é a temperatura de entrada da água no reactor seguinte reduzindo assim a eficiência da troca de calor.

O objectivo para a fábrica era obter o cloro gasoso a uma temperatura mais baixa, cerca de 20°C, por isso actualmente é desperdiçado uma grande quantidade de água que é jorrada por cima do tubo externo que contém cloro para arrefece-lo de 50°C até 20°C.

Possuindo os valores de troca de calor nos quatro permutadores pode-se tentar achar várias soluções para resolver o problema. Visto que foi necessitado para o cálculo de uma forma de resolução numérica para a optimização do problema fica já descrito que neste estudo foi utilizada a ferramenta solver do programa Microsoft Excel para a obtenção dos diversos resultados apresentados.

Para resolução do problema várias soluções foram propostas, tais como:

- 1) Aumentar o caudal de água para 20m³/h;
- 2) Diminuir a temperatura inicial da água para 5°C;

- 3) Aumentar o comprimento do tubo para 20 metros;
- 4) Colocação de veios helicoidais na zona de passagem do cloro.

Todas estas soluções numeradas foram simuladas e obteve-se o seguinte resultado:

Tabela 11 – Resultados da aplicação das soluções.

Solução	1	2	3	4
Q	24823W	26156W	37782W	44351W
$T_{\text{saída água}}$	16,1°C	7,2°C	18,3°C	18,8°C
$T_{\text{saída cloro}}$	53,8°C	52,1°C	37,7°C	29,8°C

Observando a tabela 8 vê-se que a melhor solução seria colocar veios helicoidais. Em segunda opção tem-se a opção de diminuir o comprimento do tubo e em seguida seria diminuir a temperatura inicial da água para 5°C o que pode ser viável uma vez que esta entra a essa temperatura nos 4 primeiros permutadores da unidade.

A outra opção não é considerada porque aumentar o caudal de água não forneceria ao gás cloro a temperatura final desejada, ficando esta perto da já obtida nos dias actuais.

Outra opção que não foi simulada seria manter a instalação como está, fazendo um tubo a revestir o tubo de cloro passando o caudal de água que actualmente é levado ao esgoto, com este tubo de revestimento este caudal de água podia ser reutilizado em outra parte da fábrica. Isto recairia em um outro problema, o cloro é um gás muito inflamável e perigoso se ocorresse uma fuga no tubo do gás seria muito complexa sua manutenção, neste caso o tubo teria que ser removível o que acarretaria num custo muito elevado para a empresa.

8. Conclusão

Como apresentado no estudo realizado, temos muitas opções de otimização dos permutadores, porém somente poucas trazem um retorno satisfatório ao investimento e se adaptam ao caso em questão.

Apesar de ser a opção mais eficiente a colocação veios helicoidais, isso pode ser um problema se não for feito um estudo prévio da queda de pressão que estes veios podem causar ao tubo. Quanto a opção de aumentar o comprimento do tubo pode trazer despesas a mais e pode haver o problema da falta de espaço.

A solução que parece a curto prazo a mais eficaz seria a colocação de veios helicoidais, mais para tal é preciso saber sobre a queda de pressão o que não é apresentado neste estudo.

9. Referências

- [1] Donald, Q. Kern, D.Q.Kern associates, and professorial lecturer in chemical engineering case institute of technology, *Process Heat Transfer*, (1950).
- [2] Stanley M.Walas, *Chemical Process Equipment*, (1990).
- [3] Warren D.Seider, J.D.Seader, Daniel R. Lewin, *Product and Process Desing Principles*, 3 ° editions. (2003).
- [4] Robert H.Perry, Don W. Green, *Perry's Chemical HandBook*, 7°edition, (1997).
- [5] Robert C.Reid,Thomas K. Sherwood, *Propriedades de los gases y liquidos su estimacion y correlacion*, (1968).
- [6] Robert C.Reid,John M. Prausnitz, Bruce E. Poling, *The Properties of Gases e Liquids*, 4°edition.
- [7] H.Scott. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2° editions. (1992);
- [8] S. Suresh,*Experimental studies on heat transfer and friction factor characteristics of laminar flow through a circular tube fitted with helical screw-tape inserts*, 2005.

10. Anexo A: Propriedades Físicas dos Fluidos

As propriedades dos fluidos foram retiradas de tabelas de livros ^[5] e utilizadas por uma média das temperaturas, no caso da água como está em estado líquido não foi necessário ajustar os valores para a variação de pressões. Os valores são apresentados na tabela abaixo.

Tabela A-1 – Propriedades físicas da água nos permutadores.

	Permutador 1	Permutador 2	Permutador 3
ρ (kg/m ³)	999	999	999
μ (kg/s.m)	1.573x10 ⁻³	1.553x10 ⁻³	1.534x10 ⁻³
κ (w/m.K)	0.564	0.565	0.566
C_p (kj/kg.K)	4.215	4.214	4.212

Para o cloro foi feito ajustes dos valores das propriedades devido o aumento do valor da pressão.

No caso da variação da viscosidade com a pressão, foi utilizada a teoria de viscosidade residual apresentada por J.A. Jossi, L.I. Stiel e G. Thodos (1962). Para gases polares, tem-se:^[6]

$$(\mu - \mu^0)\xi = (16.56 * 10^{-5}) * \rho_r \quad (A-1)$$

$$\xi = \frac{T_c^{1/6}}{M^{1/2} * P_c^{2/3}} \quad (A-2)$$

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} = V_c / V \quad (A-3)$$

$$\rho_r = \frac{PV_c}{ZRT} \quad (A-4)$$

$$Z = Z^0 + wZ^1 \quad (A-5)$$

Os valores de Z^0 , Z^1 , w , T_c , P_c foram retiradas de tabelas do livro.

No caso da massa volúmica utilizou-se a fórmula dos gases ideais.

$$P_1 V_1 = nRT_1 = P_2 V_2 = nRT_2 \quad (\text{A-6})$$

$$n = \frac{\rho V}{M} \quad (\text{A-7})$$

$$\rho_2 = \frac{P_1^* \rho_1}{P_2} \quad (\text{A-8})$$

Para a condutividade térmica utilizou-se a formulação apresentada por L.I. Stiel e G. Thodos (1964), que se apresenta abaixo:

$$(k - k^0) \gamma Z c^5 = (14 \cdot 10^{-8}) * (\exp(0.535 * \rho) - 1) \quad (\text{A-9})$$

$$\gamma = T c^{1/6} M^{1/2} P c^{2/3} \quad (\text{A-10})$$

$$V = ZRT/P \quad (\text{A-11})$$

Com estes ajustes devido a pressão montou-se a tabela que se segue já em função da temperatura média de entrada e saída dos fluidos nos permutadores. Estes foram os valores utilizados nos cálculos efectuados.

Tabela A-2 – Propriedades físicas do cloro nos permutadores.

	Permutador 1	Permutador 2	Permutador 3
ρ (kg/m ³)	6.424	6.423	6.422
μ (kg/s.m)	1.260x10 ⁻⁵	1.255x10 ⁻⁵	1.250x10 ⁻⁵
κ (w/m.K)	0.009	0.009	0.009
C_p (kj/kg.K)	0.491	0.491	0.491

11. Anexo B: Dedução das equações da troca de calor e da equação de projecto.

Estas equações são provenientes dos Balanços de Massa e de energia. Para clarificar como são feitas começa-se por fazer o balanço a um reactor e a partir disso faz-se as simplificações necessárias para aplicá-lo a um permutador de calor.^[7]

Balanço Material a um reactor tubular:

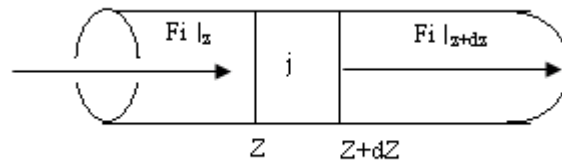


Figura B-1 – Esquema de um elemento de volume num reactor tubular.

{variação da quantidade i que entra em j} = {entra de i em j} + {sai de i em j}

{entra de i em j} = $Fi |_z$

{sai de i em j} = $Fi |_{z+dz}$

{variação da quantidade i que entra em j} = $\frac{dn_i}{dt} \Big|_j$

$$Fi |_z - Fi |_{z+dz} = \frac{dn_i}{dt} \Big|_j \quad (\text{B-1})$$

Pelas definições de caudal molar e de concentração molar, tem-se que:

$$Fi = Ci * q = Ci * A * v \quad (\text{B-2})$$

$$ni = Ci * \delta Vi = Ci * A * \delta z \quad (\text{B-3})$$

Substituindo as equações B-2 e B-3 na equação B-1, fica:

$$Ci * A * v \Big|_z - Ci * A * v \Big|_{z+dz} = \frac{d(Ci * A * \delta z)}{dt} \quad (\text{B-4})$$

Como neste caso em estudo a área e o comprimento do tubo não variam ao longo do tempo. Fica-se com:

$$Ci * v \Big|_z - Ci * v \Big|_{z+dz} = \delta_z \frac{dCi}{dt} \quad (B-5)$$

Dividindo esta expressão por dz e fazendo $\lim dz \rightarrow 0$

$$-\frac{\delta(Ci * v)}{\delta z} = \frac{\delta Ci}{\delta t} \quad (B-6)$$

Considerando em estado estacionário:

$$-\frac{\delta(Ci * v)}{dt} = 0 \quad (B-7)$$

Pode-se concluir que o caudal molar não varia ao longo do tubo. No caso de estado não estacionário, voltaríamos a equação B-2 e substituíamos ela na equação B-6, lembrando que a área é constante.

$$-\frac{\delta Fi}{\delta z} = \frac{\delta Ci}{\delta t} \quad (B-8)$$

Agora, faz-se o balanço energético a um reactor tubular.

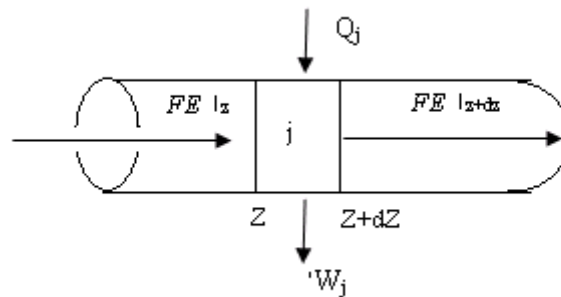


Figura B-2 – Esquema de um elemento de volume num reactor tubular.

{variação de energia em j com o tempo} = {quantidade de energia que entra em j} – {quantidade de energia que sai em j}

$$\{\text{variação de energia em j com o tempo}\} = \frac{dE_j}{dt}$$

$$\{\text{quantidade de energia que entra em j}\} = FE \Big|_z + \delta Q_j$$

$$\{\text{quantidade de energia que sai em j}\} = FE \Big|_{z+dz} + \delta W_j$$

$$FE \Big|_z + \delta Q_j - FE \Big|_{z+dz} - \delta W_j = \frac{dE_j}{dt} \quad (\text{B-9})$$

Existem vários tipos de energia, tais como: energia cinética, potencial etc. porém quando se observa para dentro de um reactor vê-se que neste caso estas energias são desprezáveis e ficamos somente com a energia interna U_i .

Pela definição de entalpia:

$$H_i = U_i + P V_i \quad (\text{B-10})$$

Substituindo a equação B-10 na equação B-9:

$$F_i(H_i - P V_i) \Big|_z + F_i(H_i - P V_i) \Big|_{z+dz} - \delta W_j + \delta Q_j = \frac{dE_j}{dt} \quad (\text{B-11})$$

Pela definição de trabalho e sabendo que o trabalho é realizado pelo sistema.

$$\delta W_j = - F_i(P V_i) \Big|_z + F_i(P V_i) \Big|_{z+dz} - \delta W_s \quad (\text{B-12})$$

Substituindo a equação B-12 na B-11.

$$F_i H_i \Big|_z - F_i H_i \Big|_{z+dz} - \delta W_s + \delta Q_j = \frac{dE_j}{dt} \quad (\text{B-13})$$

Aplicando a definição de energia ao elemento j.

$$Ej = ni * Ei \quad (B-14)$$

$$ni = Ci * V \quad (B-15)$$

Substituindo a equação B-15 na B-14 e aplicando a equação B-13, fica.

$$FiHi \Big|_z - FiHi \Big|_{z+dz} - \delta Ws + \delta Qj = \frac{d(Ci(Hi - PVi))}{dt} \delta V \quad (B-16)$$

Agora para facilitar os cálculos, supôs que analisa-se um elemento de volume, assim dividiu-se a equação B-16 por dV ficando.

$$\lim_{dV \rightarrow 0} \left[\frac{(FiVi)_V - (FiHi)_{V+dV}}{dV} \right] - \frac{\delta Ws}{\delta V} + \frac{\delta Qj}{\delta V} = \frac{d(Ci(Hi - PVi))}{dt} \quad (B-17)$$

$$-\frac{\delta FiHi}{\delta V} - \frac{\delta Ws}{\delta V} + \frac{\delta Qj}{\delta V} = \frac{d(Ci(Hi - PVi))}{dt} \quad (B-18)$$

$$\frac{d(Ci(Hi - PVi))}{dt} = Ci \frac{\delta Hi}{\delta t} + Hi \frac{\delta Ci}{\delta t} - \frac{\delta P}{\delta t} CiVi \quad (B-19)$$

Como $CiVi = 1$ e substituindo a equação B-19 na B-18, fica:

$$-\frac{\delta FiHi}{\delta V} - \frac{\delta Ws}{\delta V} + \frac{\delta Qj}{\delta V} = Ci \frac{\delta Hi}{\delta t} + Hi \frac{\delta Ci}{\delta t} - \frac{\delta P}{\delta t} \quad (B-20)$$

Aplica-se a equação B-8 vinda do balanço material a equação B-20.

$$-\frac{\delta FiHi}{\delta V} - \frac{\delta Ws}{\delta V} + \frac{\delta Qj}{\delta V} = Ci \frac{\delta Hi}{\delta t} - Hi \frac{\delta Fi}{\delta t} - \frac{\delta P}{\delta t} \quad (B-21)$$

$$-\frac{\delta Fi Hi}{\delta V} = Fi \frac{\delta Hi}{\delta V} + Hi \frac{\delta Fi}{\delta t} \quad (B-22)$$

Substituindo a equação B-22 na B-21 e fazendo as simplificações necessárias.

$$-Fi \frac{\delta Hi}{\delta V} - \frac{\delta Ws}{\delta V} + \frac{\delta Qj}{\delta V} = Ci \frac{\delta Hi}{\delta t} - \frac{\delta P}{\delta t} \quad (B-23)$$

Neste caso, podemos desconsiderar o trabalho realizado pelo sistema, considera-se também que a pressão em todo o tubo é constante, logo fica:

$$Ci \frac{\delta Hi}{\delta t} = -Fi \frac{\delta Hi}{\delta V} + \frac{\delta Qj}{\delta V} \quad (B-24)$$

Pela definição de entalpia tem-se:

$$\delta Hi = Cpi \delta T \quad (B-25)$$

Substituindo a equação B-25 na B-24, fica:

$$Ci Cpi \frac{\delta T}{\delta t} = -Fi Cpi \frac{\delta T}{\delta V} + \frac{\delta Qj}{\delta V} \quad (B-26)$$

$$\frac{\delta Q}{\delta V} = Ua(T_a - T) \quad (B-27)$$

$$Ci Cpi \frac{\delta T}{\delta t} = -Fi Cpi \frac{\delta T}{\delta V} + Ua(T_a - T) \quad (B-28)$$

Considerando que está em estado estacionário:

$$Fi Cpi \frac{\delta T}{\delta V} = Ua(T_a - T) \quad (B-29)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua(T_a - T)}{FiC_{pi}} \quad (\text{B-30})$$

$$\frac{dT}{dV} + \frac{Ua}{FC_p} T = \frac{Ua}{FC_p} T_a \quad (\text{B-31})$$

$$C_p \frac{dT}{dV} + T \frac{Ua}{F} = \frac{Ua}{F} T_a \quad (\text{B-32})$$

Como temos a definição de capacidade calorífica, sendo:

$$C_p = \int_{T_2}^{T_1} C_{p_{medio}} dT \quad (\text{B-33})$$

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{Ua}{FC_p} T \quad (\text{B-34})$$

Integrando a equação B-34, fica:

$$\ln(T) = -\frac{Ua}{FC_p} V + \alpha \quad (\text{B-35})$$

$$T = \alpha \exp\left(-\frac{Ua}{FC_p} V\right) \quad (\text{B-36})$$

$$\frac{d\alpha}{dV} = \frac{Ua}{FC_p} T_a \exp\left(\frac{Ua}{FC_p} V\right) \quad (\text{B-37})$$

$$\alpha = \beta + \frac{Ua}{FC_p} T_a \exp\left(\frac{Ua}{FC_p} V\right) * \frac{FC_p}{Ua} \quad (\text{B-38})$$

$$T = \beta \exp\left(-\frac{Ua}{FCp}V\right) + T_a \quad (\text{B-39})$$

Utiliza-se as seguintes condições fronteiras:

$$V = 0 \quad z = 0 \quad T = T_E$$

$$T_E = \beta \exp\left(-\frac{Ua}{FCp}V\right) + T_a \quad (\text{B-40})$$

$$\beta = T_E - T_a \quad (\text{B-41})$$

$$T = T_E \exp\left(-\frac{Ua}{FCp}V\right) + T_a \left[1 - \exp\left(-\frac{Ua}{FCp}V\right)\right] \quad (\text{B-42})$$

Utiliza-se as seguintes condições fronteiras:

$$V = 0 \quad T = T_E \quad V = Vp$$

$$V = \infty \quad T = T_a \quad T = Ts$$

$$Ts = T_E \exp\left(-\frac{Ua}{FCp}Vp\right) + T_a \left[1 - \exp\left(-\frac{Ua}{FCp}Vp\right)\right] \quad (\text{B-43})$$

$$Ts - T_a = (T_E - T_a) \exp\left(-\frac{Ua}{FCp}V\right) \quad (\text{B-44})$$

$$\ln\left(\frac{Ts - T_a}{T_E - T_a}\right) = -\frac{Ua}{FCp}Vp \quad (\text{B-45})$$

$$\frac{FCp}{Vp} = -Ua \frac{T_s - T_E}{\ln\left(\frac{T_s - T_a}{T_E - T_a}\right)} \quad (\text{B-46})$$

$$\frac{FCp(T_E - T_s)}{Vp} = -Ua \frac{T_s - T_E}{\ln\left(\frac{T_s - T_a}{T_E - T_a}\right)} \quad (\text{B-47})$$

$$\frac{Q}{Vp} = -Ua \frac{T_s - T_E}{\ln\left(\frac{T_s - T_a}{T_E - T_a}\right)} \quad (\text{B-48})$$

$$Ap = aVp \quad (\text{B-49})$$

Assim, tem-se a equação de projecto de um permutador de calor.

$$Q = -UAp\Delta T_{ml} \quad (\text{B-40})$$

Aplicando o Balanço de entalpia aos dois fluidos:

Fluido frio água:

$$Q_c = H_{c2} - H_{c1} \quad (\text{B-42})$$

$$H_{agua} = F_{agua} \times \int_{T_2}^{T_1} Cp_{agua} dT \quad (\text{B-43})$$

Fluido quente Cloro:

$$Qh_2 = Hh_2 - Hh_1 \quad (\text{B-44})$$

$$H_{cloro} = F_{cloro} \times \int_{T_2}^{T_1} C_{p_{cloro}} dT \quad (\text{B-45})$$

Considera-se que o permutador é termicamente isolado do exterior:

$$Q_c = -Q_h \quad (\text{B-46})$$

12. Anexo C: Dedução da variação das temperaturas num permutador a funcionar em contra corrente.

Analisando este caso em que o permutador funciona em contracorrente com uma passagem simples e sem mudança de fases.

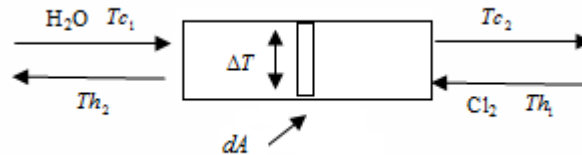


Figura C-1 – Esquema de um permutador em contra-corrente.

Uma vez que as temperaturas dos fluidos variam ao longo do permutador, o calor cedido pelo cloro através da área dA é dado por:

$$dQ = -m_h \times C_{p_h} \times \Delta T_h \quad (C-1)$$

Sendo ΔT_h a variação de temperatura do cloro quando passa ao longo do elemento de área dA .

O calor recebido pela água através do elemento de área dA :

$$dQ = -m_c \times C_{p_c} \times \Delta T_c \quad (C-2)$$

Sendo ΔT_c a variação de temperatura do cloro quando passa ao longo do elemento de área dA .

O calor transferido entre os dois fluidos através do elemento de área dA :

$$dQ = U \times dA \times \Delta T \quad (C-3)$$

Sendo $\Delta T = T_h - T_c$ que é a diferença de temperaturas dos dois fluidos em contacto com a área dA .

Através das equações 9 e 10,obtem-se:

$$dT_h = \frac{-dQ}{m_h \times C_{ph}} \quad (C-4)$$

$$dT_c = \frac{-dQ}{m_c \times C_{pc}} \quad (C-5)$$

Pode-se escrever:

$$d(\Delta T) = -dQ \left[\frac{1}{m_h \times C_{ph}} + \frac{1}{m_c \times C_{pc}} \right] \quad (C-6)$$

Substituindo a equação (C-6) na (C-3) e considerando valores médios de U, C_{pc}, C_{ph} , m_h, m_c , obtém-se:

$$\int_{\Delta T_{II}}^{\Delta T_I} \frac{d(\Delta T)}{\Delta T} = U \times \left[\frac{1}{m_h \times C_{ph}} + \frac{1}{m_c \times C_{pc}} \right] \times \int_0^A dA \quad (C-7)$$

Integrando vem:

$$\ln \left(\frac{\Delta T_I}{\Delta T_{II}} \right) = U \times A \times \left[\frac{1}{m_h \times C_{ph}} + \frac{1}{m_c \times C_{pc}} \right] \quad (C-8)$$

Aonde em fluxo em contra-corrente vem:

$$\Delta T_I = Th_1 - Tc_2 \quad (C-9)$$

$$\Delta T_{II} = Th_2 - Tc_1 \quad (C-10)$$

Integrando as equações (C-1) e (C-2) e substituindo estas na equação (C-8):

$$\ln\left(\frac{\Delta T_I}{\Delta T_{II}}\right) = \frac{U \times A}{Q} [\Delta T_I - \Delta T_{II}] \quad (C-11)$$

Assim o ΔT_{ml} escrito na equação (B-40) de projecto fica:

$$\Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_I - \Delta T_{II}}{\ln\left(\frac{\Delta T_I}{\Delta T_{II}}\right)} \quad (C-12)$$